北海道帝國大學農學部紀要

第貳拾三卷

JOURNAL

OF THE

FACULTY OF AGRICULTURE

HOKKAIDO IMPERIAL UNIVERSITY,

SAPPORO, JAPAN

Vol. XXIII

北海道帝國大學刊行

昭和三年—昭和五年

SAPPORO

PUBLISHED BY THE UNIVERSITY

1928–1930

CONTENTS OF VOLUME XXIII

I. Chemical Studies on Sex Differences of Proteins in Animals and Plants (Second Report)
I. Sex Differences of Muscle-fibre (Sarkolemm)
By T. Tadokoro, M. Abe and S. Watanabe 1

Chemical Studies on Sex Differences of Proteins in Animals and Plants (Third Report)
II. Sex Differences of Muscle Proteins
By T. Tadokoro, M. Abe and S. Watanabe 13

II. Chemical Studies on the Brewing Barley
By Yukihiko Nakamura 92

II. Arbeiten aus dem Institute für Gerberei-Wissenschaft IV. Mitteilung
Von G. Grasser und H. Nakanishi 87

V. Arbeiten aus dem Institute für Gerberei-Wissenschaft V. Mitteilung
Von G. Grasser und Sun Tau 127

V. Ein neuer qual.-chem. Nachweis von Sulfitcellulose-Extrakten
Von G. Grasser 151

Aenderung der Schrupfungstemperatur durch Nachgerbung, Entgerbung, Basizitätserhöhung, und Komplexsalzbildung
Von G. Grasser und Masatake Ichise 157

Beeinflussung von Gelatine und Blösse durch die Salze der lyotropen Reihe und die Gegenwirkung gerbender Stoffe
Von G. Grasser, H. Ohoki und Y. Hirakawa 165

Ueber gerbende Stoffe und ihre Beurteilung II. Teil: Anorganische Gerbmittel
Von G. Grasser und H. Ohoki 177

VI. Synthese gerbender Stoffe. 2. Teil. (Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft. VI. Mitteilung)
Von G. Grasser und K. Hirose 189

Chemical Studies on Sex Differences of Proteins in Animals and Plants (Second Report) Sex Differences of Muscle-fibre (Sarkolemm)

By

T. Tadokoro, M. Abe and **S. Watanabe**

One of the authors, T. Tadokoro and his colaborators have reported previously that the blood serum of different animals showed specificity in its absorption band in an ultraspectrum. They have also shown among plant proteins, the difference of chemical properties between the *oryzenins*, of common and of glutinous rice. Oryzenin is the principal protein of rice. The oryzenin of glutinous rice has a more acidic nature than that of common therefore the former showed weak combining power with HCl while the specific rotatory power and the refractive index of the glutinous is lower than that of the common. In elementary composition the content of nitrogen of the glutinous rice oryzenin is less and of sulphur is greater than that of the common. The content of arginin and lysin in the diamino acid nitrogen of the glutinous is less than that of the common, while the histidin and cystin contents are the contrary. The oryzenin of glutinous rice contained more OH-groups which would be replaced by acetyl and methyl group and also is easily decomposed by the enzymatic actions.

The same investigation of the chemical specificity of animal proteins was undertaken with serum albumine, globuline and myosin and myogen of muscles. When serum albumine and globuline were dissolved in alkali and titrated with HCl, the maximum point of turbidity and surface tension of the solution varies with the different species of animals. The specific rotatory power of myosin and myogen is highest in rabbit and next in cow and lowest in hen. Histidin contents of diamino nitrogen of myosin and myogen varies with the different species of animals. Thus the author and colaborators proved chemically the specificity of different animal and plant

[Jour. Facul. Agric., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIII, Pt. 1, Sept., 1928]

proteins which were identified earlier by the biological method as the immunilogical reaction.

Further, in the authors' former report, concerning the sex differences of animal proteins, it was stated that the serum albumine, globuline, muscle myosin and myogen of male animals showed always a high specific rotatory power compared with that of female. Phosphorus, free amino nitrogen and histidin contents of diamino nitrogen of these proteins of male animals are always higher than the corresponding content of female proteins. In the following investigation, the authors intended to prove the same chemical differences by sex in the muscle fibre (Sarkolemm) of additional animals.

1. Materials and their water and ash contents

In the preparation of muscle fibres, fresh meat was taken and freed from skin, tendon and fat and mashed in a mortar. The ground mass was mixed with two volumes of physiological NaCl solution, shaken for two hours and settled 24 hours in an ice chamber. The mixture was filtered with a linen cloth, the muscle juice pressed out and the process was repeated three times with NaCl solution. At last the pressed cake was treated with distilled water as mentioned above until the pressed liquid showed no chlorine reaction. The residual fibre was mounted into 70% alcohol for twenty-four hours, next into 95% and absolute alcohol then in ether and preserved in a H_2SO_4 desiccator. The water and ash contents of these samples were determined by the ordinary method.

TABLE I.

The water and ash contents of muscle fibers.

Kind of animals	Cock Hen	Bull Cow	Rabbit	Pig	Wild duck	Hata-hata	Codfish
Water %							
Male	7.369	12.032	8.712	6.368	6.124	9.145	5.171
Female	7.443	12.676	8.803	9.199	6.778	8.292	5.470
Ash %							
Male	0.712	0.704	0.627	0.772	0.639	0.715	0.369
Female	1.058	1.836	0.631	0.881	0.697	0.708	0.423
Ratio of ash of female to 100 of male	148	119	101	114	109	99 ?	114

2. Determination of pH value and acidity which is produced by muscle fibers in neutral salt solution

The frequently noticed development of acidity in neutral salt solutions in the presence of material from which no detectable quantity of acid can be extracted by pure water can be observed in the following materials. It is well known fact that one kind of acid soil (5) which contains no water soluble acids, produced an acidity in neutral salt solution as KCl etc. Mukherjee (6) stated that the same phenomenon was observed in the case of hydrated silica and Ascher and Usher (7) also observed it in the colloidal suspensoid of stearic acid in neutral salt solutions.

Many authors explained this phenomenon by assuming (1) a simple chemical interaction between the salt and a definite acid or mixture of acids, (2) a preferential absorption of a base of the salt or (3) an exchange between the kathions of the salt and hydrogen ions previously absorbed by the material. The second explanation assumed the selective absorption of hydroxyl ions from water, and can evidently be employed, alternatively with the third, to account for acidity produced by materials which are not regarded as actual or potential acids. The first, or "chemical" theory has been objected to on the ground that, if the materials dealt with contain acids, the latter must be both insoluble, since the water extracts are strong mineral acids; but no acids of this character are known. These effects may properly be regarded as arising from an ordinary chemical interaction of the ion type, qualified by the circumstance that one of the ions is non-diffusible; and their occurence is a logical consequence of the "surface dissociation" theory. This theory was developed by Pauli in connexion with colloidal suspensions, and advocated by McBain in the case of electrokinetic phenomena and it does not require the assumption of selective absorption. If the molecules in the surface of an insoluble acid in contact with water are imagined to undergo dissociation, and if the hydrogen ions so produced are osmotically active and have a range of movement determined by the electrostatic field due to the residual acid ions on the surface, such a system is separated from the external liquid by an imaginary envelope which marks the extreme range of movement of the hydrogen ions and is equivalent to a membrane permeable by any ions except the acid anions embedded in the surface of the

insoluble acid. When the external liquid is pure water, this on separation from the insoluble acid, should not have acquired hydrogen ions from the latter, since they are electrostatically tethered to its surface; but if a neutral salt is present in the water, an exchange should taken place between some of the hydrogen ions within the envelope and an electrically equivalent number of kathions in the external liquid. Thus the acidity should vary directly with the concentration of the salt within the limits denoted by the principle of "membrane equilibrium."

Our experiments with muscle fibre powder which was prepared by the above described method, were carried out in neutral KCl and Na_2SO_4 solution. The difference of acidity between the two sexes was determined. KCl and Na_2SO_4 (Merck's best) were recrystallized 2 times from pure distilled water of pH 6.9 and dried in a H_2SO_4 desiccator. These salts were dissolved in pure distilled water (pH 6.9) and 1/1, 1/2, 1/5, 1/10 and 1/20 normal solutions were prepared. A

TABLE II.

The normality of acid, produced by muscle fibre in salt solution.

Normal. of salt sol. Kind of animals	N/1	N/2	N/5	N/10	N/20	Average	Ratio
Bull (KCl)	0.0313	0.0285	—	0.0280	0.0275	0.0288	100
Cow ,,	0.0247	0.0243	—	0.0201	0.0205	0.0224	78
Cock ,,	0.0224	0.0201	—	0.0187	0.0173	0.0196	100
Hen ,,	0.0173	0.0173	—	0.0159	0.0145	0.0163	83
Hatahata							
Male ,,	0.0108	0.0108	0.0105	0.0120	0.0129	0.0114	100
Female ,,	0.0098	0.0102	—	0.0111	0.0120	0.0108	94
Codfish							
Male ,,	0.0089	0.0085	0.0087	0.0074	0.0081	0.0083	100
Female ,,	0.0076	0.0076	0.0071	0.0063	0.0068	0.0071	86
Hatahata							
Male (Na_2SO_4)	0.0127	0.0124	0.0116	0.0112	0.0132	0.0122	100
Female ,,	—	0.0114	0.0110	0.0101	0.0116	0.0110	90
Bull ,,	0.0225	0.0234	0.0240	0.0270	0.0285	0.0251	100
Cow ,,	0.0204	0.0201	0.0201	0.0225	0.0231	0.0212	84
Cock ,,	0.0180	0.0183	0.0195	0.0186	0.0180	0.0185	100
Hen ,,	0.0144	0.0150	0.0156	0.0159	0.0156	0.0153	83

definite quantity of muscle fiber powder was mixed with a definite quantity of different salt solutions, shaken and settled 24 hours. For the estimation of pH value, the mixture was treated with a potentiometer of Cambridge system using quinhydrone electrode and for acidity, the mixture was filtered with a dry filter and 10 cc of the filtrate was titrated with alkali solution using phenolphthalein as indicator.

(*a*) *Titration with NaOH solution*:—One third or half g of muscle fiber was mixed with 14–15 cc of KCl or Na_2SO_4 solution, shaken and settled 24 hours and filtered through a dry filter. Ten cc of the filtrate was titrated with 1/100 or 1/200 n-NaOH solution and the following figures were calculated as the normality of acid per one g of the muscle fiber.

The development of acidity in neutral salt solutions in the presence of muscle fibres, may be observed in the above table. It will be seen that the male muscle fibre always produces more acid solutions than female. Next, to measure the hydrogen ion concentration of the solution, the following experiment was undertaken.

(*b*) *Estimation of pH value*:—One half gram of muscle fiber powder was mixed with 10 or 15 ccm of KCl or Na_2SO_4 solution, shaken and settled 24 hrs. The hydrogen ion concentration of the mixture was estimated, using Pt-quinhydrone electrode. The following figures show milli volts of e.m.f. between the quinhydrone and the HgCl-electrodes at 15°C. In these experiments, the limit of error is ±0.4 milli volts. The pH value was calculated by the following formula using correcting factors to temperature 1.011 m.v. at 15°C and 1.015 m.v. at 14°C. $\mathrm{pH}=\frac{0.4568\,(\text{saturate})-\pi\,(18°\mathrm{C})}{0.0577}$.

The pH value of the salt solution produced by the male muscle fiber is always less than that of female and the male produced greater acidity than the female. The same experiments were undertaken with the oryzenin, the main protein of rice. The oryzenin of common rice produced greater acidity than that of glutinous and showed a pH value of 6.15 while glutinous oryzenin showed a value of 6.47.

TABLE III.

The figures showed milli volts in salt solutions at 15°C.

Normality of salt sol. Kinds of animals	N/1	N/2	N/5	N/10	N/20	Sample G./ccm
Bull (KCl)	110.6	109.4	—	110.8	123.6	0.5/15
Cow ,,	101.6	100.6	—	100.4	107.6	0.5/15
Cock ,,	104.2	102.0	—	104.6	120.4	0.5/15
Hen ,,	95.4	99.2	—	100.8	107.8	0.5/15
Bull (Na_2SO_4)	119.2	125.8	127.6	133.4	141.6	0.5/15
Cow ,,	113.2	117.0	119.2	121.6	122.8	0.5/15
The figures showed pH value, calculated from the above data.						
Bull (KCl)	5.98	6.00	—	5.93	5.75	5.93
Cow ,,	6.14	6.15	—	6.16	6.03	6.12
Cock ,,	6.09	6.13	—	6.08	5.81	6.03
Hen ,,	6.25	6.18	—	6.15	6.03	6.15
Sample 0.5 g./10 ccm						
Boar ,,	6.63	6.55	6.42	—	—	6.53
Sow ,,	6.75	6.57	6.47	—	—	6.60
Hatahata						
Male ,,	7.20	7.15	7.10	7.01	6.83	7.07
Female ,,	7.22	7.19	7.17	7.07	6.86	7.10
Male wild duck ,,	6.53	6.28	6.20	6.07	6.02	6.22
Female wild duck ,,	6.65	6.42	6.40	6.45	6.23	6.43
Codfish						
Male ,,	6.38	6.37	6.36	6.35	6.37	6.37
Female ,,	6.62	6.57	6.53	6.46	6.52	6.54
0.5 g. in 10 cc						
Bull (Na_2SO_4)	5.82	5.70	5.67	5.57	5.43	5.64
Cow ,,	5.93	5.86	5.82	5.78	5.76	5.83
0.5 g. in 10 cc						
Cock ,,	5.88	5.87	5.94	5.99	5.94	5.93
Hen ,,	5.96	6.07	6.00	6.14	6.05	6.04
Boar ,,	5.89	6.00	6.02	5.99	—	5.98
Sow ,,	6.13	6.06	6.16	6.12	—	6.12
Codfish						
Male ,,	6.23	6.23	6.27	—	6.14	6.17
Female ,,	6.27	6.27	6.27	6.28	6.31	6.28
Hatahata						
Male ,,	6.45	6.48	6.42	6.45	6.51	6.46
Female ,,	6.63	6.58	6.51	6.50	6.53	6.55

3. Contents of nitrogen, sulphur and phosphorus

The contents of nitrogen, sulphur and phosphorus of the muscle fiber were estimated by the oridinary methods:— nitrogen by Kjeldahl's, sulphur by Denis-Benedict's and phosphorus by volumetric method. The following figures are percentages of dry matter.

TABLE IV.

The nitrogen, sulphur and phosphorus contents of muscle fiber.

Kind of animals	N%	Ratio	S%	Ratio	P%	Ratio
Bull	16.413	100	0.708	100	0.169	100
Cow	16.750	102	0.682	96	0.171	102
Cock	15.655	100	0.643	100	0.247	100
Hen	16.073	103	0.479	75	0.261	106
Rabbit						
Male	15.474	100	0.739	100	0.182	100
Female	16.107	104	0.728	98	0.148	81 ?
Boar	15.3771	100	0.8334	100	0.2084	100
Sow	15.4860	101	0.8066	97	0.2674	128
Wild duck						
Male	15.1122	100	0.7167	100	0.1725	100
Female	15.5552	103	0.6730	94	0.2026	117
Hatahata						
Male	16.1948	100	0.6599	100	0.6704	100
Female	16.0173	99 ?	0.6439	98	0.4120	61 ?
Codfish						
Male	14.9604	100	0.8447	100	0.0712	100
Female	15.0864	101	0.7996	95	0.1000	140

The amount of phosphorus existing in the ash of muscle fiber was observed by the authors to be about 1/5 that of sulphur. There were tendencies to find the higher sulphur content and the lower phosphorus content in the male muscle fiber as compared with the female.

The same tendency was observed in the case of oryzenin of the two broad classifications of rice. The oryzenin of glutinous rice is more acidic than that of common and shows rich phosphorus content and poor sulphur content (2).

TABLE V.

Sulphur and phosphorus content of oryzenins and ratio existing between them in various kinds of rice.

Kind of rice	Sulphur %	Phosphorus %	Ratio of S of glutinous to common	Ratio of P of glutinous to common
Akita				
common	0.892	0.166	100	88.4
glutinous	0.779	0.188	93.2	100
Etchu				
common	0.828	0.162	100	87.1
glutinous	0.777	0.186	87.4	100
Hokkaido				
common	0.745	0.153	100	87.6
glutinous	0.695	0.175	93.9	100
Hyogo				
common	0.635	0.167	100	88.3
glutinous	0.596	0.189	93.8	100
Saitama				
common	0.809	0.103	100	60.3
glutinous	0.771	0.168	95.2	100
Ibaragi				
common	0.773	0.101	100	57.6
glutinous	0.681	0.174	88.0	100
Echigo				
common	0.749	0.095	100	57.6
glutinous	0.654	0.164	87.0	100

4. Separation and determination of amino acids

Differences of the amino acids of proteins of muscle fiber between male and female were determined by Van-Slyke's advanced method which was described in our first report. The following results were obtained.

TABLE VI.

Amino acids of muscle fibers.

Animals	Nitrogen NH_3	N. of Melanin	N. of Monoamino	N. of Diamino	N. of Arginin	N. of Histidin	N. of Cystin	N. of Lysin	N. of free amino	N. of non free amino
Bull	0.9919	0.2169	8.8531	6.3512	3.2883	1.0445	0.2319	1.7865	3.1887	3.1625
Cow	1.0352	0.2300	9.2736	6.2112	3.0481	1.5416	0.1168	1.5047	2.8976	3.3138
Cock	0.9380	0.2114	8.6774	5.8883	3.1120	0.3428	0.2591	2.1144	3.2658	2.5625
Hen	0.9197	0.2102	9.1517	5.7919	2.8214	1.0571	0.1167	1.7967	2.9711	2.8208
Boar	0.9074	0.2286	8.4366	5.8045	2.9479	0.7312	0.1390	1.9864		
Sow	0.9817	0.2447	8.6042	5.6554	2.4889	1.3874	0.1322	1.6469		
Hatahata										
Male	0.8195	0.2004	9.8546	5.3203	2.7417	0.4022	0.1717	2.0047		
Female	*0.9693*	*0.1766*	*9.8196*	*5.0518*	*2.4533*	*0.4240*	*0.2159*	*1.9586*		
Male rabbit	0.9031	0.2024	9.8007	5.5069	2.9517	0.4832	0.1842	1.8878		
Female rabbit	0.9106	0.2342	10.2647	5.3405	2.5306	0.9484	0.1374	1.7241		
Male wild duck	0.9549	0.2501	9.0255	4.8817	2.5679	0.6291	0.2557	1.4290		
Female wild duck	0.9307	0.2694	9.5063	4.8485	2.4781	0.9407	0.2832	1.1465		
Male codfish	0.8818	0.2065	8.9071	4.9650	2.8387	0.6285	0.2215	1.2763		
Female codfish	0.9164	0.2364	9.1521	4.7815	2.5501	0.7815	2.2031	1.2468		
The following figures are nitrogen percentage.										
Bull	6.0433	1.3215	53.9392	38.6959	20.0346	6.3838	1.4129	10.8846	19.4278	19.2681
Cow	6.1803	1.3731	55.3648	37.0818	18.1976	9.2086	0.6973	8.9833	17.2976	19.7839
Cock	5.9917	1.3504	55.4286	37.2294	19.8785	2.1897	1.6551	13.5061	20.8609	16.3635
Hen	5.7218	1.3077	56.9366	36.0338	17.5531	6.5767	0.7260	11.1780	18.4845	17.5493
Boar	5.9010	1.4866	54.8647	37.7477	19.1707	4.7551	0.9039	12.9179		
Sow	6.3393	1.5801	55.5612	36.5194	16.0719	8.9591	0.8537	10.6348		
Hatahata										
Male	5.0603	1.2374	60.8504	32.8519	16.9295	2.4835	1.0602	12.3787		
Female	6.0516	1.1026	61.3062	31.5396	15.3166	2.6471	1.3479	12.2280		
Male rabbit	5.5023	1.2332	59.7127	31.5519	17.9838	2.9440	1.1223	11.5018		
Female rabbit	5.4364	1.3982	61.2818	31.8836	15.1081	5.6621	0.8203	10.2931		
Male wild duck	6.3187	1.6550	59.7233	32.3030	16.9922	4.1629	1.6920	9.4559		
Female wild duck	5.9832	1.7319	61.1153	31.1696	15.9310	6.0475	1.8206	7.3705		
Male codfish	5.8942	1.3803	59.5378	33.1876	18.9748	4.2011	1.4806	8.5312		
Female codfish	6.0743	1.5670	60.6646	31.6941	16.9033	5.1802	1.3463	8.2644		

TABLE VII.

Ratios of nitrogen contained in different amino acids as found in male and female muscle fibers.
The higher quantity is taken as 100.

	Monoamino-N		Arginin-N		Lysin-N		Histidin-N	
	Female	Male	Female	Male	Female	Male	Female	Male
Bull & cow	100	97	90	100	82	100	100	63
Cock & hen	100	97	88	100	82	100	100	48
Pig	100	98	88	100	82	100	100	83
Hatahata	100	99	90	100	98	100	100	94
Rabbit	100	97	84	100	89	100	100	52
Wild Duck	100	97	93	100	87	100	100	68
Codfish	100	98	98	100	96	100	100	81

Thus it is seen that in male muscle fiber there is a predominance of arginin and lysin nitrogen, while in the female muscle fiber there is an excess of monoamino and histidin nitrogen.

The same tendency was observed in the case of oryzenin of common and glutinous rice. The oryzenin of glutinous rice is more acidic than that of common. It is rich in mono-amino and histidin nitrogen contents, and has less arginin and lysin nitrogen.

TABLE VIII.

	Monoamino-N		Arginin-N		Lysin-N		Histidin-N	
	glut.	comm.	glut.	comm.	glut.	comm.	glut.	comm.
Akita	100	94	84	100	59	100	100	58
Etchu	100	95	80	100	76	100	100	66
Hokkaido	100	98	102 ?	100	61	100	100	66
Hyogo	100	96	76	100	47	100	100	57
Saitama	100	97	72	100	45	100	100	57
Ibaragi	100	95	73	100	54	100	100	57
Echigo	100	96	75	100	53	100	100	57

Summary

From the results of the above experiments we can summarize the following differences in physico-chemical properties between the muscle fibers, so called "Sarkolemm" of male and female animals:—

(1) The development of acidity in neutral salt solutions was observed in the presence of muscle fibers of numerous animals. The acidity of the solutions which was produced by the muscle fibers of bull, cock, boar, male rabbit, male wild duck, male codfish and male hatahata (Arctoscopus japonicus) is always greater than that of the corresponding female muscle fibers.

(2) The existence of phosphorus in the muscle fibers of different animals was observed by the authors to be about 1/5 of the amount of sulphur. There were, however, tendencies to find the higher sulphur and the lower phosphorus content in the male muscle fibers of the bull, cock, boar, rabbit, wild duck, codfish and hatahata as compared with the corresponding female muscle fiber.

(3) Differences of the quantity of amino acids present in proteins of muscle fiber comparing male and female were determined by Van-Slyke's method. Thus it is seen that in male muscle fiber of the different animals there is a predominance of arginin and lysin nitrogen, while in the female muscle fiber there is an excess of monoamino and histidin nitrogen.

(4) The development of acidity in neutral salt solutions in the presence of male and female muscle fibers, showed a corresponding tendency in the case of the oryzenin of common and glutinous rice. The pH value of the salt solution produced by the male muscle fiber and by oryzenin of common rice is always less than produced by female muscle fibers and by the oryzenin of glutinous rice. That is to say the former two produced a greater acidity than that of the latter two.

(5) Difference of the amino acid, sulphur and phosphorus content were observed between male and female muscle fiber with the same tendency as in the oryzenin of common and glutinous rice. Thus it is seen that in male muscle fiber and oryzenin of common rice, there is a predominance of arginin and lysin while in the female muscle fiber and oryzenin of glutinous rice there is an excess of monoamino acid and histidin nitrogen.

There were tendencies to find that the higher sulphur content and

lower phosphorus content exist in the male muscle fibers and oryzenin of common rice. Then of course the contrary would hold as to sulphur and phosphorus content in the female muscle fibers and oryzenin of glutinous rice.

References

(1) Tadokoro:—Journ. Biol. Chem., Tokyo, III, 2, 1924.
(2) Tadokoro, Nakamura and Watanabe:—Journ. Coll. Agr., H.I.U. XIX, 3, 195.
(3) Tadokoro, Abe and Watanabe:—Journ. Coll. Agr., H.I.U. XIX, 2, 1927.
(4) ,, :—Journ. Agr. Chem. Soc. Japan, III, 10, 37, 1927.
(5) Daikuhara: Bull. Imp. Centr. Agr. Exp. Sta. Japan, II, 1, 1914.
(6) Mukherjee:—Journ. Ind. Chem. Soc. India, II, 191, 1925.
(7) Ashar and Usher:—Journ. Chem. Soc. London, 1875-1882, 1927.

Chemical Studies on Sex Differences of Proteins in Animals and Plants (Third Report) Sex Differences of Muscle Proteins

By

T. Tadokoro, M. Abe and **S. Watanabe**

This report is an extension of the first report[1] and the second report[2] with the same authors. Some of the experiments described in the present report were undertaken using the same method as before but different samples. Additional new experiments were also added. Therefore, the same conclusion as before was arrived at; but new premises, and conclusions were added and also new summaries, were formulated from this as well as the first report. The references already stated in the first and the second report have been omitted this time and here only new ones are given.

Short review of the experiments described in the first and second report

(A) Short review of the experiments done with muscle of ox, hen and rabbit in the first report.

(1) The ash and phosphorus contents of female myosin and myogen are always greater in quantity than those of the male by about 20–35%.

(2) The specific rotatory power of the male myosin and myogen is always greater than that of the female, the latter corresponding to about 88–97% of the former.

(3) The content of free amino nitrogen of the male myosin and myogen is always superior to that of the female. The quantity of the latter is about 80–90% that of the former.

(4) In the separation and determination of amino acids of myosin and myogen, the content of histidin nitrogen of the female is always found to be superior to that of the male. The quantity of the former is about 127–240% that of the fatter.

(5) In the experiments with serum albumin and globulin, the same tendencies of ash, phosphorus, specific rotatory power, and free

[Jour. Facul. Agric., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIII, Pt. 1, Sept., 1928]

amino nitrogen contents were observed between the two sexes.

(B) Short review of the experiments done with muscle fibers of mammals, fowls and fish in the second report.

(6) The male muscle fibers always developed greater acidity in the neutral salt solution than did the female muscle fibers.

(7) The content of histidin form nitrogen of female muscle fibers is always far superior to that of the male.

I. Water, ash and phosphorus content of myosin and myogen

Beside myosin and myogen of bull, cow, cock, hen, male and female rabbit, samples of the same protein from boar, sow, male and female wild duck, male and female codfish and both sexes of hatahata (Arctoscopus japonicus) were newly prepared by the same method as described in the first report. These new samples were analysed by the ordinary methods and their ash and phosphorus contents estimated in percent of dry matter in the following table:

TABLE I.

The water, ash and phosphorus contents of myosin and myogen.

Proteins Animal Sex	Water %	Ash %	Ratio	Phosphorus %	Ratio
Myosin Boar	7.104	0.7177	100	0.1670	100
Sow	9.061	0.8109	113	0.2073	124
Male codfish	7.516	0.7765	100	0.1599	100
Female codfish	6.923	0.8073	104	0.1849	116
Male hatahata	6.474	0.4250	100	0.1262	100
Female hatahata	7.467	0.8268	195	0.1659	131
Myogen Boar	9.263	0.5538	100	0.1256	100
Sow	9.132	0.8410	152	0.1817	145
Male wild duck	4.689	0.5575	100	0.1234	100
Female wild duck	6.168	0.7479	134	0.1313	106
Male codfish	8.210	0.4256	100	0.1243	100
Female codfish	7.992	0.5200	122	0.1349	109
Male hatahata	7.130	0.4712	100	0.0976	100
Female hatahata	8.101	0.6065	129	0.1638	168

From the above table the ash and phosphorus content of female myosin and myogen are seen to be greater always than those of

male. This seems to explain the greater retention of phosphoric acid in the female body.

II. Iso-electric point of myosin and myogen

The iso-electric point of myosin and myogen in the two sexes was estimated by following Michaelis and Nakayama's method. The principle of the method is the estimation of the optimum precipitation in a certain pH value which is situated between the different iso-electric points of two colloids. If a greater quantity of one colloid was used than the other, the optimum precipitation point approaches the iso-electric point of the former. In conducting the experiment, the authors used the following mastix sol and protein solution:—(1) To prepare mastix sol, 5 g. of mastix were dissolved in 100 ccm of 96% alcohol and filtered. 10 ccm of the filtrate were poured in a large beaker and 200 ccm of distilled water added. The milky solution was filtered and the filtrate preserved for the experiment. (2) 0.05 g. of protein were dissolved in 50 ccm of 1/200 normal NaOH solution. (3) Mixtures were made in different propertions of the two solutions with the ratios of mastix to protein, 5:1, 5:1,2 etc. The buffer solution was prepared according the following formula.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
N/10 Na-acetate solution ccm.	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N/10 Acetic acid solution ccm.	0.1	0.25	0.5	1.0	2.0	4.0	—	—	—
N/1 Acetic acid solution ccm.	—	—	—	—	—	—	0.8	1.6	3.2
Distilled water ccm.	3.9	3.75	3.5	3.0	2.0	0	3.2	2.4	0.8
Colloid solution ccm.	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

The pH value of the maximum precipitation point was estimated with a Cambridge potentiometer using a quinhydron electrode. In the following table, (−) = no precipitate, (*) = turbid, (**) = precipitation and (***) = maximum precipitation.

		30	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—	—
		1 hr.	—	—	**	—	—	—	—	—	**	—	—	—
		24 hrs.	—	**	***	—	—	—	—	**	***	—	—	—
	pH				5.581						5.656			
Codfish Myogen	5.4	10 min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		30	—	—	*	*	*	*	—	—	*	*	*	*
		1 hr.	—	—	**	**	**	**	—	—	**	**	**	**
		24 hrs.	—	—	***	***	***	***	—	*	***	***	***	***
	5.8	10 min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		30	—	—	*	*	*	—	—	—	*	*	*	—
		1 hr.	—	—	*	**	*	—	—	—	**	**	**	—
		24 hrs.	—	—	**	***	*	—	—	*	***	***	***	—
	5.12	10 min.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		30	—	—	—	*	—	—	—	—	—	*	—	—
		1 hr.	—	—	*	**	*	—	—	—	*	**	*	—
		24 hrs.	—	—	**	***	**	—	—	—	***	***	*	—
	pH					5.144					5.178			

In the experiment on muscle protein of cock and hen, a buffer olution after the following formula was used.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N/10 Na-acetate solution ccm.	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
N/10 Acetic acid solution ccm.	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.5
Distilled water ccm.	3.9	3.8	3.7	3.6	3.5	3.4	3.3	3.2	3.0	2.5
Colloid solution ccm.	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

From the above experiment, we summarized the results in the ollowing table.

TABLE III.

pH value of the iso-electric points of myosin and myogen.

Animals Sexes	Myosin		Animals Sexes	Myogen	
	Female	Male		Female	Male
Cock & hen	5.440	5.525	Pig	5.393	5.427
Wild duck	5.581	5.656	Codfish	5.381	5.464
Codfish	5.144	5.178	Cock & hen	6.183	6.270

The iso-electric point of the female body proteins is always more acidic i.e. the pH value is lower than that of the male.

III. The specific rotatory power of myosin and myogen

The specific rotatory power of myosin and myogen alkaline solution was estimated with a Haensch-Schmidt half shadow polariscope by the same treatment as described in the first report.

TABLE IV.

Kinds of animals (20°C)	After 24 hours		Ratio	After 48 hours		Ratio
	Reading	Spec. rotat.		Reading	Spec. rotat.	
Myosin Boar	−1.3	−89.96	100	−1.4	−96.88	100
Sow	−1.2	−83.04	92	−1.3	−89.96	92
Male wild duck	−1.6	−110.72	100	−1.7	−117.64	100
Female wild duck	−1.4	−96.88	87	−1.55	−107.26	91
Male codfish	−1.3	−89.96	100	−1.5	−103.80	100
Female codfish	−1.2	−83.04	92	−1.4	−96.88	93
Male hatahata	—	—	—	−1.6	−110.72	100
Female hatahata	—	—	—	−1.5	−103.80	93
Myogen Boar	−1.4	−96.88	100	−1.5	−103.8	100
Sow	−1.5	?−103.80	?	−1.5	?−103.80	?100
Male wild duck	−1.4	−96.88	100	−1.5	−103.80	100
Female wild duck	−1.0	−69.20	71	−1.2	−83.04	80
Male codfish	−1.1	−76.12	100	−1.2	−83.04	100
Female codfish	−1.0	−69.20	92	−1.1	−76.12	91
Male hatahata	−1.3	−89.96	100	−1.4	−96.88	100
Female hatahata	−1.1	−76.12	84	−1.2	−83.04	85

From the above table, the specific rotatory power of male myosin and myogen is seen to be always greater than that of female. This condition constitutes one of the remarkable differences between the proteins of the two sexes.

IV. The determination of the quantities of HCl combined with muscle-myosin and myogen

The simplest case of combination of an inorganic acid with a protein occurs according to the free amino group of the protein.

This is due to the abundance of amino group which combines with HCl more easily in the common than in the glutinous protein. In our supposition, the quantity of free amino nitrogen of serum and muscle protein would vary according to the sex of the animals. As the following experiment was undertaken with the same manipulation as reported with oryzenin of rice the explanation of the principle of Cohnheim's method is omitted here.

Twenty mg. of protein were disolved in 5 ccm of 1/10 normal HCl solution and the whole was stood overnight. To the protein was added 25 ccm of ca. 5% sucrose solution. The mixture was inverted for exactly 5 minutes in a boiling water bath. At the end of the time, the solution was cooled to room temperature and the quantity of inverted sugar was estimated by Bertland's method. The quantity of sucrose was estimated by Bertland's method. The quantity of HCl in free state is calculated as follows, where 1/10 normal HCl solution contains 18.35 mg (C) of HCl in 5 ccm and the concentration of used sucrose was 1423.966 mg in 25 ccm. This calculation was made with the formula $\frac{C \log A - \log(A-X)}{C' \log A - \log(A-X')}$, where C represents the hydrogen in concentration of pure HCl, C' the same of a solution of protein in HCl, A the quantity of sucrose used, X and X' the quantities of sucrose inverted by pure acid and protein acid solution respectively. C and C' are figures proportional to the hydrogen ion concentration.

TABLE V.

(Combining power of the proteins with HCl)

Kinds of protein	$KMnO_4$ (ccm)	Cu (mg)	Invert sugar (mg)	Sucrose (mg)	Sucrose in 25 ccm (mg)
HCl only	35.00	362.558	198.409	118.482	1130.895
Serum-albumin of ox	34.00	352.199	191.849	182.251	1093.505
,, of cow	34.15	353.753	193.052	183.394	1100.362
Serum-globulin of ox	34.30	355.307	193.704	184.013	1104.078
,, of cow	34.40	356.343	194.550	184.817	1108.900
Muscle-myogen of cock	34.40	356.343	194.550	184.817	1108.900
,, of hen	34.60	358.414	195.810	186.014	1116.082

Kinds of protein	$KMnO_4$ (ccm)	Cu (mg)	Invert sugar (mg)	Sucrose (mg)	Sucrose in 25 ccm (mg)
Muscle-myosin of cock	34.50	357.379	195.076	185.316	1111.898
„ of hen	34.60	358.414	195.810	186.014	1116.082
Muscle-myogen of rabbit (male)	34.45	356.861	195.654	184.915	1109.493
„ rabbit (female)	34.60	358.414	195.810	186.014	1116.082
Muscle-myosin of rabbit (male)	34.35	355.825	194.119	184.407	1106.443
„ rabbit (female)	34.45	356.861	194.654	184.916	1109.493
Muscle-myogen of ox	34.50	357.379	195.076	185.316	1111.898
„ of cow	34.65	358.932	195.945	186.143	1116.851
Muscle-myogen of codfish (male)	34.20	354.271	195.006	183.349	1100.099
„ codfish (female)	34.30	355.307	193.704	184.013	1104.078
Muscle-myosin of codfish (male)	34.05	352.717	192.208	182.591	1095.545
„ codfish (female)	34.15	353.753	193.052	183.394	1100.362
Muscle-myogen of wild duck (male)	34.10	353.235	192.504	182.873	1097.238
„ wild duck (female)	34.25	354.789	193.485	183.805	1102.829
Muscle myosin of wild duck (male)	34.00	354.789	192.485	183.805	1102.829
„ wild duck (female)	34.25	354.789	192.485	183.805	1102.829

$$\frac{C \log A - \log (A-X)}{C' \log A - \log (A-X')}$$

	$A-X$	$\log(A-X)$	$\log A = 3.1012428$ $\log A - \log(A-X')$
HCl only	131.641	2.119395	0.981847
Serum albumin of ox	169.032	2.22797	0.873273
of cow	162.175	2.209983	0.891260
Serum globulin of ox	158.459	2.199919	0.901323
of cow	153.637	2.186494	0.914749
Muscle myogen of cock	153.637	2.186494	0.914749
„ of hen	146.455	2.165705	0.923309
Muscle myosin of cock	150.639	2.177933	0.923309
„ of hen	146.455	2.165705	0.935538

Muscle myogen of rabbit (male)	133.344	2.185667	0.915575
,, of rabbit (female)	146.455	2.165705	0.935538
Muscle myosin of rabbit (male)	156.053	2.165705	0.935538
,, of rabbit (female)	153.344	2.185668	0.915575
Muscle myogen of ox	150.639	2.177933	0.923309
,, of cow	145.686	2.163418	0.937825
Muscle myogen of codfish (male)	162.438	2.210689	0.890554
,, of codfish (female)	158.459	2.199916	0.901323
Muscle myosin of codfish (male)	166.992	2.222746	0.878497
,, of codfish (female)	162.175	2.209983	0.891260
Muscle myogen of wild duck (male)	165.299	2.218267	0.882975
,, of wild duck (female)	159.708	2.203322	0.897920
Muscle myosin of wild duck (male)	169.032	2.227970	0.893273
,, of wild duck (female)	159.708	2.203322	0.897920

	HCl in free state (mg)	HCl in combined state (mg)	Ratio of male & female
Serum albumin of ox	16.219	2.016	100
,, of cow	16.553	1.683	83
Serum globulin of ox	16.740	1.495	100
,, of cow	16.989	1.246	83
Muscle myogen of cock	16.219	1.246	100
,, of hen	17.375	0.860	69
Muscle myosin of cock	17.148	1.087	100
,, of hen	17.375	0.860	79
Muscle myogen of rabbit (male)	17.004	1.231	100
,, of rabbit (female)	17.375	0.860	70
Muscle myosin of rabbit (male)	16.863	1.373	100
,, of rabbit (female)	17.004	1.231	90
Muscle Myogen of duck (male)	16.399	1.836	100
,, of duck (female)	16.676	1.559	85

Muscle myosin of duck (male)	16.219	2.016	100
„ of duck (female)	16.399	1.836	91
Muscle myogen of ox	17.148	1.087	100
„ of cow	17.417	0.818	75
Muscle myogen of codfish (male)	16.539	1.696	100
„ of codfish (female)	16.740	1.495	88
Muscle myosin of codfish (male)	16.316	1.919	100
„ of codfish (female)	16.553	1.682	88

In the case of the male serum-albumin, globulin, muscle myogen and myosin, the quantity of HCl combined is always greater than in the case of the female.

V. Total nitrogen and free amino nitrogen contents of myosin and myogen

The free amino nitrogen and total nitrogen were estimated by the same treatment as described in the first report and the following results obtained.

TABLE VI.

Protein, animals & sexes	Total nitrogen	% of free amino nitrogen	% of free amino N on bases of total nitrogen	Ratio
Myogen Boar	15.407	1.2057	7.8252	100
Sow	16.014	1.0237	6.3922	81
Male wild duck	15.270	1.1949	7.8246	100
Female wild duck	15.396	1.0342	6.7172	85
Male codfish	16.019	1.9680	12.2848	100
Female codfish	15.702	1.6546	10.5377	85
Male hatahata	14.498	1.1975	8.2598	100
Female hatahata	14.247	0.9078	6.3719	77
Myogen Boar	15.908	1.8838	11.8415	100
Sow	15.475	1.6948	10.9316	92
Male wild duck	15.742	1.3220	8.3980	100
Female wild duck	16.191	1.0444	6.4506	77
Male codfish	16.235	1.9827	12.1677	100
Female codfish	15.652	1.5217	9.722	79
Male hatahata	—	2.8643 (100)	—	—
Female hatahata	13.799	2.4337 (85)	17.6645	—

According to the table, the content of free amino nitrogen of the male myosin and myogen is always superior to that of the female. The quantity of the female is about 80–90% that of the male. This constitutes another remarkable difference between the proteins of the sexes.

VI. Separation and determination of amino acids of myosin and myogen

The authors undertook these experiments using Van-Slyke's advanced method as described in the first report and obtained the following results. The following figures are % of total nitrogen. (In the table, α and β myogen were prepared by partial precipitation with acid).

TABLE VII.

The amino acids of myosin and myogen.

Animals and sexes	Boar	Sow	Male wild duck	Female wild duck	Codfish		Hatahata	
					Male	Female	Male	Female
Myosin								
Total nitrogen	15.4079	16.0147	15.2705	15.3962	16.0198	15.7017	14.4980	14.1470
Ammonia N	0.9191	0.9030	0.7032	0.7423	0.8716	0.9375	0.8847	0.9552
Melanin N	0.2512	0.2264	0.2036	0.2451	0.2688	0.3103	0.2712	0.2714
Diamino N	4.7710	4.6804	5.1571	4.8229	5.2267	4.6538	5.2624	4.8304
Arginin N	2.5517	1.9660	2.5076	2.3320	3.0627	2.4281	2.6420	2.1710
Histidin N	0.5685	1.3203	0.9501	1.1283	0.6143	0.8536	0.4026	0.8650
Lysin N	1.4666	1.1566	1.5074	1.1853	1.3356	1.1639	1.9484	1.5415
Monoamino N	9.4666	10.1249	9.2066	9.5359	9.6527	9.8001	8.0797	8.1900
Cystin N	0.2454	0.2375	0.1920	0.1773	0.2141	0.2083	0.2694	0.2529
Myogen					(α)—Codfish—(β)			
Total N	15.9084	15.4751	15.7419	16.1908	15.8450	15.6280	16.2349	15.6524
Ammonia N	0.8455	0.8926	0.7588	0.9126	0.8775	0.8951	0.8152	0.8720
Melanin N	0.2214	0.2100	0.2108	0.2837	0.1692	0.1899	0.2407	0.2511
Diamino N	5.2477	4.6978	5.1507	5.0044	5.4315	4.6396	5.5808	4.5578
Arginin N	2.7565	1.7907	2.4239	2.1944	2.8386	2.3008	2.8839	2.2707
Histidin	0.6077	1.2455	0.5296	0.6737	0.3804	0.9920	0,4927	0.5426
Lysin N	1.6480	1.4437	1.9076	1.5550	1.5016	1.1004	1.9363	1.4922
Monoamino N	9.5938	9.6747	9.6219	9.9901	9.3668	9.9004	9.5982	9.9715
Cystin N	0.2355	0.2179	0.2896	0.2813	0.2609	0.2464	0.2629	0.2523
Myosin		(Total nitrogen %)						
Ammonia N	5.9651	6.1381	4.6050	5.1461	5.4408	5.9707	6.1022	6.7046
Melanin N	1.6303	1.4137	1.3333	1.5920	1.6779	1.9762	1.8706	1.9050

Diamino N	30.9646	29.2256	33.7717	31.3253	32.6265	29.6388	36.2974	33.9047
Arginin	16.5610	12.2792	16.4212	15.1466	19.1182	15.4639	18.2232	15.2383
Histidin N	3.6897	8.2443	6.2218	7.3284	3.8346	5.4364	2.7769	6.0715
Lysin N	9.1213	7.2221	9.8713	7.6987	9.3372	7.4126	13.4391	10.8198
Mono amino N	61.4399	63.2225	60.2901	61.9367	60.2548	62.4143	55.7298	57.4858
Cystin N	1.5927	1.4830	1.2573	1.1516	1.3365	1.3260	1.8582	1.7751
Myogen					(α)	–Codfish–	(β)	
Ammonia N	5.3148	5.7680	4.8203	5.6365	5.5380	5.7467	5.0213	5.5710
Melanin N	1.3917	1.3570	1.3391	1.7522	1.0678	1.2151	1.4826	1.6042
Diamino N	32.9870	32.3572	32.7197	30.9089	34.2790	29.6877	34.3753	29.1189
Arginin N	17.3273	11.5715	15.3978	13.5534	17.9148	14.7223	17.7944	14.5070
Histidin N	3.8200	8.0484	3.3643	6.0139	5.2408	6.3476	3.0348	3.4666
Lysin N	10.3593	9.3292	12.1180	9.6042	9.4768	7.0412	11.9268	9.5334
Monoamino N	60.3065	62.5179	61.1229	61.7023	59.1152	63.3504	59.1208	63.7054
Cystin N	1.4804	1.4081	1.8397	1.7374	1.6466	1.5767	1.6194	1.6119

TABLE VIII.

Ratios of nitrogen contained in different amino acids as found in female and male muscle proteins. The maximum quantity is taken as 100.

Animals and sexes	Boar	Sow	Male wild duck	Female wild duck	Codfish		Hatahata	
					Male	Female	Male	Female
Myosin								
Arginin N	100	74	100	93	100	81	100	83
Histidin N	45	100	85	100	70	100	46	100
Lysin N	100	79	100	78	100	89	100	81
Monoamino N	97	100	97	100	96	100	97	100
Myogen					(α)	Codfish	(β)	
Arginin N	100	67	100	88	100	82	100	81
Histidin N	47	100	56	100	83	100	88	100
Lysin N	100	90	100	79	100	74	100	80
Monoamino N	96	100	99	100	93	100	93	100

Thus it is seen that in male myosin and myogen there is a predominance of arginin and lysin form nitrogen, while in the female there is an excess of monoamino and histidin form nitrogen. The quantities of arginin nitrogen in the female proteins are about 85% those of the male, lysin nitrogen 82%, while the monoamino nitrogen of the male muscle proteins is about 95% of the female, and histidin nitrogen ca. 65%

VII. The composition of acetyl proteins

For the purpose of studying the constitutional differencers between the female and male serum-albumin, globulin, muscle-myogen and myosins, the authors acetylated these proteins and determined their composition.

According to Troensegaard's method, protein was acetylated as follows:—0.4 g. of proteins were kept over night with 10–15 ccm of glacial acetie acid. The solution was heated in a boiling water bath with a reflux condenser. Three ccm of acetyl chloride was added through the condenser and the bath was kept boiling. After 3 hours, 3 ccm of the reagent was added as formerly, 3 ccm more of the reagent were added twice at intervals of 3 hours and 1 hour respectively. Thus after the addition of 12 ccm of acetyl chloride, the boiling was stopped when a solution of acetyl protein was obtained. Ten ccm of acetic anhydride were added to the solution and the mixed solution was evaporated to about 10 ccm under a diminished pressure. Again, 10 ccm of acetic anhydride were added. To the mixture was added 1 g of newly fused and pulverized natrium acetate accompanied by a good shaking. The mixture was heated at 132–135°C. for 3 minutes in an oil bath. After its cooling, 10–15 ccm of dry chloroform were added and the whole was stood over night.

The chloroform solution freed from insoluble matter by filtration was then poured into dry ether. By this treatment, the acetyl protein produced was precipitated; the precipitate was washed twice and dried over sulphatic acid under diminished pressure. A very hygroscopic brown powder was prepared by successive crushings.

The nitrogen content of the compound was estimated by Kjeldahl's method and the acetyl group by Wenzel's method.

TABLE IX.

Content of nitrogen in different acetylized proteins.

Kinds of protein	Water %	N.-content (mg)	N. percentage	Ratio betw. the two sexes.
Serum globulin of ox	2.0519	3.0759	3.1402	100
〃 of cow	2.3898	2.7621	2.8298	90

Serum albumin of male horse	9.9678	3.0132	3.3404	100
〃 of female horse	9.0325	2.69928	2.9840	89
Muscle myosin of bull	3.6552	3.51534	3.6485	100
〃 of cow	3.6789	3.20147	3.2245	88
Muscle myogen of rabbit (male)	1.1825	4.14308	4.1928	100
〃 of rabblt (female)	3.0782	3.15125	3.2515	78
Muscle myosin of rabbit (male)	9.8850	4.14308	4.5626	100
〃 *of rabbit* (female)	10.0025	3.2625	3.6187	80
	Acetyl group (mg)	% of acetyl group	Acetyl / N.	Ratio betw. sex
Serum globulin of bull	52.9674	5.40744	17.22	100
〃 of cow	53.9795	55.3021	19.54	114
Serum albumin of male horse	52.8703	58.5026	17.51	100
〃 of female horse	53.8742	59.5636	19.96	114
Muscle *myosin of bull*	46.7152	48.4857	13.29	100
〃 of cow	48.9189	50.7877	15.75	119
Muscle myogen of rabbit (male)	45.8826	46.4332	11.07	100
〃 of rabbit (female)	50.6058	52.2151	16.06	145
Muscle myosin of rabbit (male)	45.8433	50.4826	11.06	100
〃 of rabbit (female)	50.1933	55.6444	15.38	139

As the nitrogen content of tho acetyl compound of male serum-globulin, albumin, muscle myogen and myosin surpasses that of the female and the acetyl group is the reverse, a very significant difference is observed in the proportions of acetyl group to nitrogen. This difference is also a characteristic of the proteins of the two sexes.

Conclusion

The most important points resulting from the foregoing experiments may be summarized as follows:—

(1) The ash and phosphorus contents of female myosin and myogen are always greater than those of male. This seems to explain the greater retention of phosphoric acid in the female body.

(2) The iso-electric point of the female myosin and myogen is always rmoe acidic i.e. the pH value is lower than that of the male.

(3) The specific rotatory power of male myosin and myogen is always greater than that of female. This fact constitutes another of the remarkable differences between the proteins of the two sexes.

(4) In the case of male muscle myosin and myogen as well as serum albumin and globulin, the quantity of HCl combined is always greater than in the case or female.

(5) The content cf free amino nitrogen of the male myosin and myogen is always superior to that of the female. The quantity of the latter is about 80–90% of the former. This constitutes one more remarkable difference between the proteins of the sexes.

(6) Thus it is seen that in male myosin and myogen there is a predominance of arginin and lysin form nitrogen, while in the female there is an excess of monoamino and histidin form nitrogen. The quantities of arginin nitrogen in the female proteins are about 85% of those of the male, lysin nitrogen 82%, while monoamino nitrogen of the male muscle proteins is about 95% of the female, and histidin nitrogen ca. 65%.

(7) As the nitrogen content of the acetyl compound of male muscle myosin and myogen as well as serum albumin and globulin surpasses that of the female and the acetyl group is the reverse, a very significant difference is observed in the ratios of the acetyl group to nitrogen.

REFERENCES

(1) Tadokoro, Abe and Watanabe:—Jour. Coll. Agr., Hokkaido Imp. Univ. XIX, 2, 1927.

(2) " " " "

Chemical Studies on the Brewing Barley

By

Yukihiko Nakamura

Introduction

The use of barley in Japan is very wide, not only as food for man and animals, but also for the brewing of beer. The consumption for the brewer's purpose, increases year after year with the improvement of the fermentation industry. Consequently, barley is now ranking among the most important one in our agricultural products. The fact is seen from the following statistical tables.

TABLE I.

The production of barley and naked barley[1].

	Barley		Naked barley	
	Koku	Yen	Koku	Yen
1882	5,896,642		4,563,102	
1915	10,253,615		8,299,731	
1916	9,532,162		7,919,519	
1917	9,163,844	56,864,300	8,197,099	80,934,748
1918	8,368,370	106,683,652	7,777,430	132,769,186
1919	9,835,075	159,958,314	7,620,695	175,630,526
1920	8,289,859	125,701,293	8,297,090	191,045,594
1921	9,028,075	82,766,511	7,053,681	91,232,114
1922	8,771,948	80,164,620	7,153,753	91,974,279
1923	7,595,296	68,569,897	5,856,154	75,867,548
1924	8,075,776	83,138,523	5,738,982	93,624,350
1925	8,826,712	108,352,563	7,778,636	133,700,724

It can be seen that the production of barley in this country is about 8.8 million Koku values at 10 million Yen per annum. The import and export of it is seen from the Table II.

[Jour. Facul. Agric., Hokkaido Imp. Univ. Sapporo, Vol. XXIII, Pt. 2. 1928]

TABLE II.

The import and export of barley[2].

	Import				Export	
	Barley		Malt		Barley	
	Tan	Yen	Tan	Yen	Pound	Yen
1918			84,438	1,422,002	91,816	7,854
1919	205,297	1,546,045	82,531	1,508,039	90,497	9,244
1920	102,822	957,506	104,724	1,927,990	52,895	8,622
1921	5,604	29,189	19,519	351,204		
1922	4,996	36,577	67,990	880,918		
1923	28,656	164,492	45,898	698,499		
1924	16,972	85,069	108,655	1,757,036		

The consumption of barley between July, 1922 and June, 1923 was as follows.

TABLE III.

The consumption of barley between July, 1922 and June, 1923[3].

	Barley		Naked barley	
	Koku	%	Koku	%
For food-stuff..................	5,439,727	64.827	5,763,211	74.009
feeding-stuff	1,851,644	23.067	748,083	11.623
seed	241,404	2.877	233,780	3.632
milling....................	23,738	0.283	20,224	0.314
soja	97,450	1.161	222,411	3.456
brewing beer..............	315,576	3.761	—	—
cake and *ame* (rice-gelatine)	81,015	0.965	10,437	0.162
miso	279,639	3.332	360,318	5.599
other purpose	60,846	0.725	77,454	1.203
Total........................	8,391,039	100.000	6,435,918	100.000

The quantity of barley exported now is very small, while larger quantity of malt than of barley is imported. Among the quantities consumed, that for a food for man is the largest followed by that for the purpose of feeding domestic animals. The quantity for brewing beer is the third and those for soja and miso are not small. How-

ever, from the standpoint of the technical industry, the amount of the consumption of barley for brewing is the largest. The import of malt is disproportionately larger than the import of barley, indicating that there must be some differences in the barley and the malt produced at home and abroad. The very large consumption of barley for brewing purposes tells us how a study of the barley might be useful for the brewing. Needless to say studies on brewing and also on barley are very important and desirable in the present. This is the reason of the present investigation. It is also intended to find out physico-chemical differences of barleys according to their species.

Investigations upon barley which have hitherto been carried out and are already numerous, can be classified into 9 sorts; (1) upon the method of the estimation, (2) upon the nutrition and the nutritive value, (3) upon the relations among the soil, the manure and the growth of the plants, (4) upon the relations between the growing period and the constituents of the plants, (5) upon the fermentation, (6) upon the starches, (7) upon the fats, (8) upon the proteins and (9) upon the enzymes.

In the whole course of the investigations, Prof. Tetsutaro Tadokoro, Nogakuhakushi has given the author constant leadings and kind advices for which he is deeply grateful. He wishes to express his hearty thanks to him. The author is obliged to Mr. Murai Nogakushi and Mr. Hanada Nogakushi for the troubles they have taken on the barleys used in the investigation.

Materials of the investigation.

The barley generally used in this country is Golden Melon, but in Hokkaido in addition to this, Chevalier and Hokudai No. 1 are widely grown. The author has selected in his study these three species as they are important in brewing. The Golden Melon was cultured in Ibaragi Province, the Chevalier and Hokudai No. 1 were both cultured pure in the Sapporo Experimental Field of Dai Nippon Brewery Co., Ltd. All were produced in 1923, 1924 and 1925.

Their 1000 kernel weights and specific gravities were measured as follows.

TABLE IV.

The real and specific weight of barley grains.

	1000 kernel weight (g)			*Specific gravity*		
	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
1923	—	—	—	2.2864	2.4471	2.2503
1924	36.1724	45.1963	41.6608	2.7563	2.3276	2.3094
1925	46.8614	50.5071	53.7134	2.5909	2.7525	2.6338

There is no remarkable differences or relationship between the 1000 kernel weight and the specific gravity according to the species of barley.

The barley was powdered by means of a stone mill, and was sifted through a 80 mesh sieve. The following table shows the general analysis of the flour here obtained.

TABLE V.

The general analysis of the flour.

1925	Water	Ash (water free %)	Total nitrogen (water free %)	Protein nitrogen (water free %)
Chevalier	12.4633	3.6176	2.4327	2.2639
Golden Melon	4.6380	2.5586	1.7750	1.7628
Hokudai No. 1	12.2174	1.5721	2.3195	2.0854

The total and the protein nitrogen was the most copious in Chevalier, medium Hokudai No. 1 and small in Golden Melon.

The fats of the flour were extracted with ether for 3 days by means of a Soxhlet's apparatus. The defatted flour was dried in the open air. The general analysis of the defatted flour was carried out.

TABLE VI.

The general analysis of defatted flour.

	1923			1924			1925		
	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
Water	—	—	—	9.435	8.590	10.085	12.404	12.847	12.032

Ash (water free)	—	—	—	2.491	2.087	2.743	3.425	2.547	2.501
Total nitrogen (water free)	1.901	1.765	2.020	1.955	1.567	2.220	2.498	2.084	2.251
Protein nitrogen) (water free)	—	—	—	1.884	1.532	2.148	2.453	2.037	2.206

The same tendency was observed in the case of defatted flour as with the original flour. Both the total and the protein nitrogen were the most copious in Chevalier, medium in Hokudai No. 1 and small in Golden Melon.

1. THE FATS.

On fats of barley, very few reports have been published. König[4], Lermer[4] and R. Meyer[4] stated that the fats of barley were yellow or yellowish brown in colour, Stellwaag[4], Wallerstein[4] and Sedlmeyer[5] reported that the cholesterin content of the fat was 4.70–6.08 %, and that of lecithin 3.06–4.24 %. According to R. Meyer and J. Sedlmeyer the physico-chemical constants of the fats were as follows.

TABLE VII.

The physico-chemical constants of fats of barley.

Specific gravity	Acid value	Saponification value	Iodine number	Hehner value	Author
0.94174 (0.9145)	25	280	90	86	R. Meyer
—	17	191	—	—	J. Sedlmeyer

R. Meyer also gave the following figures on the fatty acids of barley.

TABLE VIII.

The physico-chemical constants of fatty acids of barley fats.

Saponification value	Iodine number	Refractive index (30°C.)
280	63.5	1.4745

J. Sedlmeyer studied the change of fats of barley when the grain was malted, and stated that by the process the fat content decreased, the acid value increased from 17 to 32, and the saponification value did not change from 191.

The material of the investigation was the fats extracted by ether

from the flour. The ether of the fats was first driven off completely.

The fats thus obtained were at room temperature a yellowish liquid in which yellowish white solid of fats were mingled. All smelled very characteristic.

A. Method of experiments.

The author used the official and tentative method of the Association of Official Agricultural Chemists[6] in his experiment.

a) The specific gravity was determined at 15° C. using a pycnometer.

b) The refractive index was determined at 40° C. using a Zeiss' Butyro-Refractometer.

c) The saponification value was determined using alcoholic KOH solution and 1/2 normal HCl with phenolphthalein as an indicator.

d) The iodine number was determined by Hanus' method.

e) The Hehner value, Reichert-Meissl value and soluble acid were determined by the usual method.

f) The acid value was determined by treating the fats with alcohol.

g) The Polenske number was determined by Leffmann and Beam's method.

B. The experimental results.

TABLE IX.

The physico-chemical constants of fats of barley.

	1923		
	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
Specific gravity (15°C.)........	0.89128	0.95031	0.99717
Refractive index (40°C.)	1.4695	1.4694	1.4698
Saponification value	178.635	111.059	188.456
Iodine value (Hanus)	104.564	79.890	85.770
Hehner value	—	—	—
Reichert-Meissl value	7.585	1.319	3.245
Acid value	23.774	30.335	22.663
Polenske number	—	—	—
Soluble acid (as Butyric acid).	—	—	—

	1924		
Specific gravity (15°C.)........	0.91212	0.91136	0.84800
Refractive index (40°C.)	1.4693	1.4724	1.4693
Saponification value..........	136.540	123.052	143.270
Iodine value (Hanus)	99.898	93.656	104.246
Hehner value................	92.407	83.107	91.963
Reichert Meissl value	3.366	3.341	4.939
Acid value	26.426	26.505	26.174
Polenske number	0.775	2.077	1.453
Soluble acid (as Butyric acid).	—	—	—
	1925		
Specific gravity (15°C.)........	0.89993	0.88444	0.85960
Refractive index (40°C.)	1.4717	1.4723	1.4704
Saponification value..........	172.855	114.703	175.546
Iodine value (Hanus)	108.320	83.314	106.635
Hehner value................	95.085	94.263	93.420
Reichert-Meissl value	3.120	1.975	3.163
Acid value	29.558	17.250	37.032
Polenske number	3.152	2.693	3.954
Soluble acid (as Butyric acid).	0.452	0.147	0.447

From the table the following facts are seen.

(1) The results of specific gravity agree well with those of R. Meyer's, but the author can not find constant difference.

(2) The refractive index of Golden Melon is the greatest, the smallest Hokudai No. 1, Chevalier lying between the two.

(3) The asponification value is quite contrary to the refractive index.

(4) The iodine value increases in the order Golden Melon, Hokudai No. 1 and Chevalier.

(5) The Hehner value is the greatest in Chevalier, but the other two are indifferent.

(6) The Reichert-Meissl value is quite the same as the saponification value.

(7) The acid value is very unstable, but is between 17 to 37, which coincides well with Meyer's and Sedlmeyer's results.

(8) The Polenske number shows no definite tendency.

(9) The soluble acid seems to be the same as that of the iodine value, but as the result was obtained with only one year's sample, no decided statement can be made.

C. Discussion.

Considering the above results, the author is able to find constant differences in the fats according to species of the barley as follows.

TABLE X.

The constant differences according to species.

	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
Refractive index	Medium	Great	Small
Saponification value .	Medium	Small	Great
Iodine value	Great	Small	Medium
Reichert-Meissl value	Medium	Small	Great
Soluble acid	Great	Small	Medium

The fats of Golden Melon always gives the smallest numbers with the one exception of refractive index which is the largest.

2. THE PROTEINS.

R. Wahl[7] studied the brewing quality, the agricultural position and the nitrogen content of barley and classified the products of U. S. A. into 3 classes, namely (a) the six-rowed barley with relatively high albumin content (10.5–14.00), medium size and weight of barley (25–32 g for 1000 head), medium thickness of husks, (b) the six-rowed barley of relatively less albumin content (below 10.5), of large size and weight of head (1000 kernel weight 35–45 g), with thick husks, and (c) the two-rowed barley with relatively low albumin content (below 11.5), of large size and weight of head (1000 kernel weight 35–45 g), with thin husks. C. Wenglein[8] stated that although individual exceptions might occur, both starch content and extract in barley, as a general rule decreased when the protein content increased. A. Cluss[9] stated that barleys low in albumin by no means always excelled as to quality and quantity of the beer produced, even highly albuminous barleys may be used to advantage. A. Le Clerc and R. Wahl[10] stated that the two-row barleys were richer in starch, extract, bran and endosperm, and had a higher

bushel and 1000 grain weight and a higher coefficient of mealiness and degree of dissolution than six-row varieties, but contained less protein, fibre, pentosans, hulls, sulphur, embryo and steely grains; six-row barley malts were highest in protein, lecithin, soluble protein and embryo, but lowest in starch, extract, bran, weight per bushel, and weight per 1000 grains. Two-row barley malts were highest in weight per bushel, extract and coefficient of mealiness, lowest in fibre, pentosans, hulls and embryo. O. Wenglein[(11)] studied the relations of starch of barley to protein and size of berry. Th. B. Osborne[(12)] reported the existence of water soluble globulin and proteose, NaCl solution soluble leucosine, 75 % alcohol solution soluble hordein and dilute alkali solution soluble protein in barley flour, and Th. B. Osborne and S. H. Clapp[(13)] hydrolyzed the hordein, and estimated the content of alanin, valin, leucin, prolin, phenylalanin, glutamic acid, tyrosin, arginin, histidin, tryptophan and ammonia, and compared the results with those of gliadin. A. Kleinschmidt[(14)] obtained similar results by hydrolyzing the hordein and stated that hordein, gliadin and zein were proteins of same class, but were different chemically and physically. W. Rommel[(15)] carried out malting experiments on barley with varying protein content and E. Grabner[(16)] reported the correlations between the valuable characteristics of brewing barley. W. Kraft[(17)] compared hordein and bynin and found the two to be almost identical, but only the rotatory power was different. L. Lindet and L. Amann[(18)] reported that $[\alpha]_D = -137.5°$. C. Wenglein[(19)] described the method to apply the analytical results for practical brewing, L. Adler[(20)] estimated the amino acid and polypeptide nitrogen of barley, malt and beer by formol titration, H. Leberle and H. Lüers[(21)] found that the nitrogen content of barley were different according to the protein content, the place of production, the method of storing and the method of malting. F. Koritschoner[(22)] determined the ammonia nitrogen of barley, H. Schjerning[(23)] studied the change of protein substance by brewing, H. Schjerning and J. Hempel[(24)] reported that the existence of protein substance gave no serious effect upon the malting power of barley. H. C. Eckstein and H. S. Grindley[(25)] hydrolyzed the feeding stuff, determined the humin nitrogen and for barley determined it as 3.9. Johns and Finks[(26)] reported the existence of lysin in hydrolytic products of hordein, Th. B. Osborne and L. B. Mendel[(27)] determined the nutritive value of protein of barley, H. F. E. Hulton[(28)] discussed

the relations between the protein content and the brewing value of barley. Th. B. Osborne and L. B. Mendel[29] reared white rats with proteins of barley, rye, oats and wheat and found that the nutrition and growth were superior in the case of barley. H. Lüers and M. Landaner[30] obtained similar results with Van Slyke by hydrolysis of leucosine prepared by Osborne's method. W. Windisch, W. Dietrich and A. Mehlitz[31] precipitated the proteins from the water extract of barley by the addition of $SnCl_2$, $HgCl_2$, ferric acetate, uranyl acetate and $MgSO_4$, thus separated albumin I, albumin II, denuclein, propepton and pepton, carried out the ultrafiltration using Bechhold's apparatus of water extract and reported the quantitative relations between dispersity and the content of each protein. C. Consolani[32] stated that the good brewing barley should not contain more than 12 % of protein. W. F. Hoffman and R. A. Gortner[33] studied the combining power of prolamins with acid and alkali, and reported the combination following Freundlich's adsorption formula below pH 2.5 and over pH 10.5. They also stated that the intersections of acid and alkali combination curves showed the iso-electric point of the protein. Concerning the analysis of hordein they compared their results with Osborne's as follows.

TABLE XI.

The analysis of hordein.

	C	H	N	S	O
Osborne (1895)	54.29	6.80	17.21	0.83	20.87
Hoffman and Gortner..			16.70	0.76	

The Hausmann number (Osborne and Harris, 1903)

Ammonia nitrogen	Basic nitrogen	Non-basic nitrogen	Humin nitrogen
23.31	4.47	69.96	1.34

The Van Slyke number (Hoffman and Gortner, 1925)

Ammonia N	Humin N	Arginin N	Histidin N	Cystin N	Lysin N	Non-basic N
23.38	1.44	6.22	10.36	1.38	3.02	54.03

E. Takahashi and K. Shirahama[34] separated the hordein from

naked barley, then carried out elementary analysis, hydrolysis and studies on the change of surface tension of hordein solution by titration with HCl.

A. Estimation of water-, NaCl-, alcohol-, and alkali-solution-soluble nitrogens.

Five g of defatted and dried barley flour were mixed with 50 cc. of water, the mixture was shaken for 30 minutes by a shaking machine and then it was placed overnight in an ice-box. The mixture was then centrifuged for 10 minutes by a centrifugal machine. The nitrogen in a given quantity of the supernatant solution was determined by Kjeldahl's method. The residue was treated with 10 % NaCl solution instead of water and the nitrogen estimation was made as in the former case. Further nitrogen estimations were carried on also with the subsequent residues by means of 70 % alcohol and then 0.2 % NaOH solution.

TABLE XII.

The distribution of nitrogen.

		1923	1924	1925
Total nitrogen	Chevalier	1.9011%	1.9554%	2.4980%
	Golden Melon	1.7653	1.5674	2.0844
	Hokudai No. 1	2.0199	2.2202	2.2509
Water soluble nitrogen	Chevalier	0.3055	0.2991	0.3417
	Golden Melon	0.3055	0.3065	0.3316
	Hokudai No. 1	0.3123	0.3947	0.3982
10 % NaCl solution soluble nitrogen	Chevalier	0.2007	0.2269	0.2828
	Golden Melon	0.2122	0.2524	0.2605
	Hokudai No. 1	0.2376	0.2908	0.2699
70 % alcohol solution soluble nitrogen	Chevalier	0.4418	0.4538	0.6306
	Golden Melon	0.4583	0.2963	0.5921
	Hokudai No. 1	0.5092	0.4882	0.6571
0.2 % NaOH solution soluble nitrogen	Chevalier	0.5601	0.7013	0.8248
	Golden Melon	0.5142	0.5926	0.7343
	Hokudai No. 1	0.6111	0.8517	0.8910

These figures are calculated on the basis of total nitrogen as 100 and tabulated as follows:—

TABLE XIII.

The distribution of nitrogen calculated on a basis of total nitrogen as 100.

		1923	1924	1925
Water soluble nitrogen	Chevalier	16.071	15.294	13.679
	Golden Melon	17.308	19.555	15.909
	Hokudai No. 1	15.462	17.778	17.691
10 % NaCl solution soluble nitrogen	Chevalier	11.607	11.603	11.321
	Golden Melon	12.019	16.102	12.499
	Hokudai No. 1	11.765	13.100	11.989
70 % alcohol solution soluble nitrogen	Chevalier	23.661	23.205	25.243
	Golden Melon	25.962	18.904	28.409
	Hokudai No. 1	25.210	21.989	29.192
0.2 % NaOH solution soluble nitrogen	Chevalier	29.464	35.863	33.019
	Golden Melon	29.129	37.807	35.227
	Hokudai No. 1	30.252	38.364	39.585

The tables show that the amount of nitrogen soluble in 10 % NaCl solution is the smallest and the amount increases according to the order of the water soluble, the 70 % alcohol solution soluble and the 0.2 % NaOH solution soluble nitrogen.

The quantities of 10 % NaCl solution soluble nitrogen decreases in the order Golden Melon, Hokudai No. 1 and Chevalier. The 0.2 % NaOH solution soluble nitrogen decreases in the order Hokudai No. 1, Golden Melon and Chevalier.

B. Preparation and purification of proteins.

To 600 g of the defatted and dried flour was added 3000 cc. of water and the mixture was shaken well. Then it was placed in an ice-chamber. The upper liquid was decanted, and after the same treatment was repeated 3 times, the residue was filtered through a filter paper.

To the residue was added a NaCl solution so that the whole was made up to 3000 cc. and 10 % NaCl. The mixture was shaken well and placed overnight in an ice-chamber. The upper liquid was obtained by a decantation and the residue filtered. The same treatment was repeated 3 times and the whole solution thus obtained was

filtered several times until no iodine reaction to starch was observed by a Buchner's funnel containing purified filter pulp of 1–2 cm. thickness. The clear filtrate thus obtained was then acidified with dilute HCl, whereupon the protein precipitated. The protein was washed well with water until no chlorine reaction was observed in the washing. It was washed with absolute alcohol and ether in a centrifugal machine and dried in a sulphuric acid desiccator of diminished pressure. The dried protein was powdered with an agate mortar and was again kept in a sulphuric acid desiccator.

The residue that was extracted with 10 % NaCl solution was washed with water thoroughly until the washing became chlorine free. To it was added alcohol until the whole was made up to 70 % alcohol. The following treatment was the same as with the 10 % NaCl solution. The clear filtrate was evaporated under diminished pressure at below 60° C. till hordein had precipitated as a gummy substance. The hordein was dissolved in 70 % alcohol and precipitated by pouring the solution into 8 times its volume of cold water. The same treatment was repeated 3 times. The hordein was dissolved in 70 % alcohol and precipitated by pouring the solution into 8 times its volume of absolute alcohol. The hordein was washed quickly with absolute alcohol and ether, dried in a sulphuric acid desiccator of diminished pressure. The hordein thus obtained was a yellowish white powder.

The residue from the hordein was dried in the open air. From the residue was then extracted the 0.2 % NaOH solution soluble protein with 0.2 % NaOH solution using the method described above. To the clear filtrate was added diluted acetic acid. The protein precipitated as a white amorphous mass. Then the protein was washed with water, alcohol and ether as stated above, dried in a sulphuric acid desiccator of diminished pressure and then was powdered.

The residue was used for the preparation of starch.

The ash content of the proteins was determined as the following table indicates. These are calculated on the water free substance.

TABLE XIV.

The ash content of proteins.

		1923	1925
10 % NaCl solution soluble protein	Chevalier	0.55	0.859
	Golden Melon	0.40	—
	Hokudai No. 1	0.90	—
Hordein	Chevalier	0.30	0.369
	Golden Melon	0.20	0.262
	Hokudai No. 1	0.40	0.554
0.2 % NaOH solution soluble protein	Chevalier	0.65	0.778
	Golden Melon	0.60	0.527
	Hokudai No. 1	1.35	0.810

The ash content of the proteins increases in the order hordein, 10 % NaCl solution soluble protein and 0.2 % NaOH solution soluble protein. As for the species of the barley, Golden Melon has the minimum ash content, Chevalier medium, and Hokudai No. 1 the maximum. This appears to be a constant relation found among the species of the barley and among the kind of proteins.

C. The elementary analysis of proteins.

From the results of elementary analysis of proteins, one can deduce nothing about the amino acids constituting the protein molecule, but from the quantities of each element of proteins some differences may be expected in the protein themselves.

The author estimated the carbon and hydrogen by the ordinary method using an electric furnace. Nitrogen is estimated by Kjeldahl's method and sulphur by Denis-Benedict's method.

TABLE XV.

The elementary composition of proteins.

Carbon and hydrogen.

1923

	Sample (g)	CO_2 (g)	H_2O (g)	Carbon %	Hydrogen %
Chevalier 10 % NaCl solution soluble protein	0.0958	0.1775	0.0706	50.531	8.247
	0.0711	0.1322	0.0564	50.709	8.876
	0.0952	0.1754	0.0729	50.248	8.250
			mean	50.498	8.548

Golden Melon 10 % NaCl solution soluble protein	0.0762	0.1404	0.0580	50.250	8.510
	0.0780	0.1438	0.0592	50.279	8.433
	0.0746	0.1375	0.0546	50.268	8.132
	0.0884	0.1628	0.0670	50.226	8.421
			mean	50.256	8.374
Hokudai No. 1 10 % NaCl solution soluble protein	0.0718	0.1284	0.0525	48.772	8.124
	0.0768	0.1375	0.0560	48.828	8.391
	0.0746	0.1333	0.0519	48.733	7.730
			mean	48.778	8.181
Chevalier hordein	0.1041	0.2116	0.0762	55.436	8.133
	0.0995	0.2038	0.0741	55.861	8.275
			mean	55.644	8.204
Golden Melon hordein	0.0830	0.1808	0.0650	59.189	8.701
	0.1022	0.2313	0.0747	61.724	8.121
	0.0993	0.2202	0.0752	60.469	8.414
			mean	60.461	8.409
Hokudai No. 1 hordein	0.0885	0.1952	0.0692	60.154	8.688
	0.0801	0.1763	0.0581	60.027	8.059
			mean	60.046	8.373
Chevalier 0.2 % NaOH solution soluble protein	0.1010	0.1979	0.0709	53.438	7.800
	0.0764	0.1498	0.0524	53.474	7.621
	0.0888	0.1757	0.0578	53.960	7.233
			mean	53.624	7.551
Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein	0.0733	0.1371	0.0485	51.101	7.352
	0.0759	0.1418	0.0498	50.952	7.290
	0.0719	0.1450	0.0464	53.736	7.170
			mean	51.969	7.271
Hokudai No. 1 0.2 % NaOH solution soluble protein	0.0834	0.1624	0.0573	53.107	7.501
	0.0981	0.1923	0.0664	53.461	7.521
	0.1047	0.2043	0.0741	53.218	7.864
			mean	53.262	7.628

Nitrogen.

	1923			1924			1925		
	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melen	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
10 % NaCl solution soluble protein	15.955	15.556	16.100	15.565	15.262	16.378	15.818	15.583	16.263
Hordein	*14.304*	*14.569*	*13.991*	*14.386*	*14.864*	*13.799*	*14.458*	*14.799*	*13.833*
0.2% NaOH solution soluble protein	15.499	14.608	16.293	15.797	14.016	16.273	15.279	14.369	16.023

Sulphur

10% NaCl solution soluble protein	1.149	1.197	1.128	—	—	—	0.793	0.751	0.853
Hordein	0.787	0.926	0.801	—	—	—	0.950	0.863	0.812
0.2% NaOH solution soluble protein	0.717	0.701	0.657	0.688	0.603	0.698	0.847	0.991	0.928

The results from 1923 barley proteins are tabulated as follows.

TABLE XVI.

The results of analysis of 1923 barley proteins.

		C	H	N	O & S
10 % NaCl solution soluble protein	Chevalier	50.496	8.548	15.955	25.001
	Golden Melon	50.256	8.374	15.556	25.814
	Hokudai No. 1	*48.778*	*8.181*	*16.100*	*26.941*
Hordein	Chevalier	55.644	8.204	14.304	21.848
	Golden Melon	60.461	8.409	14.569	16.826
	Hokudai No. 1	60.046	8.373	13.991	17.590
0.2% NaOH solution soluble protein	Chevalier	53.624	7.551	15.499	23.326
	Golden Melon	51.969	7.271	14.608	26.152
	Hokudai No. 1	53.262	7.628	16.293	23.177

Among the species of the barley, there is a tendency that the content of carbon and hydrogen of the protein always follow and that of oxygen is always contrary. The content of the nitrogen of the protein is markedly different among the species of the barley. The nitrogen of the 10 % NaCl solution soluble protein and the 0.2 % NaOH solution soluble protein is the maximum in Hokudai No. 1, medium in Chevalier and the minimum in Golden Melon while that of the

hordein is greatest in Golden Melon, medium in Chevalier and smallest in Hokudai No. 1. The content of nitrogen of the hordein is the smallest, the 0.2 % NaOH solution soluble protein medium and the 10 % NaCl solution soluble protein the greatest.

The sulphur content of the proteins is not regular, but it can be seen that of the hordein is the highest and that of the 0.2 % NaOH solution soluble protein the lowest.

D. The free amino nitrogen.

The free amino nitrogen of a protein is thought by Loeb[35], Pauli[36], Robertson[37] and the author[38] to give a protein its basic nature as the form of its existence in protein molecule will require. Therefore, when the colloidal nature of a protein is studied, the content of free amino nitrogen must be handled very carefully as paralleled by the carboxyl group of a protein which gives to it its acidic nature.

Thus the exact determination of free amino nitrogen of a protein must not be omitted when its physico-chemical properties are to be discussed. The author conducted the estimation according to the Sörensen's formol titration method as follows.

TABLE XVII.

The free amino nitrogen content of proteins.

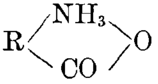
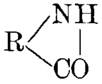
	1923			1924			1925		
	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
10% NaCl solution soluble protein	3.325	3.850	3.500	2.611	3.358	2.850	3.149	3.955	3.575
Hordein	3.500	3.150	3.075	2.250	—	2.113	2.343	2.987	2.275
0.2% NaOH solution soluble protein	3.780	3.325	3.200	3.418	3.288	3.250	3.421	3.086	3.031

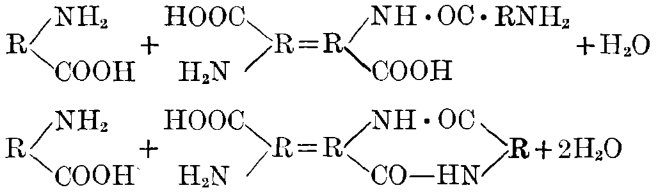
The free amino nitrogen calculated on a basis of total nitrogen as 100.

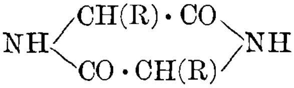
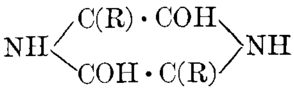
10% NaCl solution soluble protein	20.840	24.749	21.739	17.096	22.002	17.401	19.908	25.380	21.982
Hordein	24.470	21.621	21.978	15.640	—	15.313	16.205	20.184	16.446
0.2% NaOH solution soluble protein	24.389	22.761	19.640	21.637	23.459	19.972	22.390	21.477	18.916

The table shows that the amount of free amino nitrogen of the 10 % NaCl solution soluble protein is the greatest in Golden Melon, medium in Hokudai No. 1 and the smallest in Chevalier, and that of the 0.2 % NaOH solution soluble protein, the greatest in Chevalier, medium in Golden Melon and the smallest in Hokudai No. 1. The amount of free amino nitrogen of the hordein is always greater in Chevalier than in Hokudai No. 1, and in Golden Melon it is irregular. The hordein contains less free amino nitrogen than the 10 % NaCl solution soluble protein and the 0.2 % NaOH solution soluble protein, while the 10 % NaCl solution soluble protein seems to contain more than the 0.2 % NaOH solution soluble protein.

E. The determination of amino acids produced by the hydrolysis of proteins.

Concerning the structure of a protein, besides E. Fischer's polypeptide theory, starting from Ssadikow and Zelensky's study[39] on the feather of goose, K. Shibata[40], O. Herzog[41], E. Abderhalden[42] and Karrer concluded that a pyrazine ring and other ring structures must exist in protein. Therefore, there must be such anhydrides as  or , called inner salts by Winkelflech or polyamino acid or inner salts (anhydrides) produced by the following reactions.



Also there must be diketopiperazins such as  (keto form) and  (enol form). Notwithstanding these older and newer theories, the study on the sorts and the quantities of amino acids constructing a protein is an important item for the investigation of protein. The quantities of basic amino acids such as histidin, lysin, arginin and cystin may have some effect

upon the basic nature of protein. These are unnegligible facts which give some idea concerning the structure of protein molecule.

The author undertook the following experiments according to Van Slyke's method[43]. To 1 g of protein was added 10 cc. of 20 % HCl; the mixture was boiled and hydrolyzed for 8 hours on a sand bath under a reflux condensor. Almost all the HCl of the solution was driven off under a diminished pressure at below 40° C. The residue was neutralized and made slightly alkaline by the addition of 10 % solution of calcium hydroxide. The ammonia nitrogen liberated was distilled into a standard sulphuric acid under a diminished pressure at below 40° C. The remaining fluid was filtered, and separated from melanin nitrogen. The melanin nitrogen was determined by Kjeldahl's method. The filtrate was acidified with HCl and evaporated under a diminished pressure at below 40° C. To the concentrated filtrate were added 18 cc. of concentrated HCl and 15 g of phosphotungstic acid and the diamino acids were precipitated. After 48 hours' undisturbed standing, the precipitate was filtered by suction and treated with a mixture of ether and amyl alcohol according to Van Slyke's modified method[44]. The water solution thus obtained was concentrated to 100 cc. under diminished pressure at below 40° C. With 25 cc. of the solution arginin nitrogen was determined, and with 10 cc. each the total nitrogen, cystin sulphur, and using Van Slyke's micro apparatus, the free amino nitrogens were determined.

TABLE XVIII.

The kinds of nitrogen found in protein.

	Barleys of 1923.								
	Total N	Ammonia N	Melanin N	Non-basic N	Basic N	Arginin N	Histidin N	Lysin N	Cystin N
10 % NaCl solution soluble protein									
Chevalier	15.955	0.986	0.438	9.393	5.138	2.741	0.530	1.549	0.318
Golden Melon	15.556	1.099	0.495	8.348	5.658	2.561	1.328	1.446	0.320
Hokudai No. 1	16.100	1.215	0.451	8.980	5.554	2.766	0.642	1.899	0.642
Hordein									
Chevalier	14.304	2.915	0.349	8.156	2.884	0.723	1.406	0	0.755
Golden Melon	14.569	2.154	0.304	9.673	2.438	0.650	1.089	0	0.699
Hokudai No. 1	13.991	2.646	0.427	8.822	2.036	0.815	0.502	0	0.179

0.2% NaOH solution soluble protein									
Chevalier	15.499	2.190	0.410	10.159	2.740	1.095	0.013	1.292	0.341
Golden Melon	14.608	1.658	0.546	9.978	2.426	1.294	0.431	0.281	0.320
Hokudai No. 1	16.293	1.941	0.406	9.657	4.287	1.084	1.929	0.558	0.716
Barleys of 1924.									
0.2% NaOH solution soluble protein									
Chevalier	15.797	1.923	0.406	10.476	2.992	1.311	0.075	1.146	0.460
Golden Melon	14.061	1.554	0.516	8.587	3.359	1.344	0.561	1.097	0.357
Hokudai No. 1	16.273	1.864	0.394	9.872	4.143	1.492	1.359	0.926	0.366
Barleys of 1925.									
Hordein									
Chevalier	14.458	2.339	0.234	8.908	2.977	0.748	1.994	0	0.235
Golden Melon	14.799	2.488	0.276	9.696	2.339	0.680	0.718	0	0.941
Hokudai No 1.	13.833	2.961	0.216	8.711	1.945	0.869	0.499	0	0.577
0.2% NaOH solution soluble protein									
Chevalier	15.279	1.141	0.527	11.122	2.489	0.660	0.125	1.282	0.321
Golden Melon	14.369	1.811	0.553	9.723	2.282	0.766	0.748	0.601	0.167
Hokudai No. 1	16.023	1.453	0.516	10.458	3.596	0.969	1.429	0.931	0.267

These figures are calculated on the basis of total nitrogen as 100 and tabulated as follows:—

TABLE XIX.

Barleys of 1923.									
10% NaCl solution soluble protein									
Chevalier	100.00	6.189	2.745	58.872	32.203	17.179	3.322	9.769	1.933
Golden Melon	100.00	6.550	3.182	53.896	36.372	16.482	8.472	8.847	2.571
Hokudai No. 1	*100.00*	*7.561*	*2.891*	*55.776*	*34.497*	*17.180*	*3.891*	*11.796*	*1.534*
Hordein									
Chevalier	100.00	20.379	2.440	57.019	20.162	5.054	9.830	0	5.278
Golden Melon	100.00	14.785	2.087	66.394	16.734	4.461	7.475	0	4.798
Hokudai No. 1	100.00	18.921	3.052	63.055	14.552	5.825	5.825	0	5.139
0.2% NaOH solution soluble protein									
Chevalier	100.00	14.130	2.645	65.546	17.678	7.065	0.084	8.329	2.200
Golden Melon	100.00	11.350	3.738	68.305	16.607	8.858	2.950	2.608	2.190
Hokudai No. 1	100.00	11.913	2.492	59.271	26.312	6.653	11.839	3.426	4.394
Barleys of 1924.									
0.2% NaOH solution soluble protein									
Chevalier	100.00	12.173	2.570	66.316	18.940	8.299	0.475	7.254	2.912
Golden Melon	100.00	11.087	3.681	61.265	23.965	9.589	4.002	7.827	2.547
Hokudai No. 1	100.00	11.455	2.421	60.665	25.459	9.168	8.351	5.690	2.249

Barleys of 1925.

Hordein									
Chevalier	100.00	16.178	1.618	61.613	20.591	5.174	13.792	0	1.625
Golden Melon	100.00	16.812	1.865	65.518	15.805	4.595	4.852	0	6.358
Hokudai No. 1	100.00	21.405	1.561	62.973	14.060	6.282	3.607	0	4.171
0.2 % NaOH solution soluble protein									
Chevalier	100.00	7.468	3.449	72.973	16.290	4.320	0.818	9.052	2.101
Golden Melon	100.00	12.603	3.884	67.659	15.881	5.331	5.206	4.183	1.162
Hokudai No. 1	100.00	9.068	3.220	65.269	22.443	6.047	8.918	5.810	1.666

From the above tables, differences are observed according to the barley species among the content of the hydrolytic products of the 10 % NaCl solution soluble protein, of the hordein and of the 0.2 % NaOH solution soluble protein.

In the case of the 10 % NaCl solution soluble protein, the ammonia nitrogen decreases in the order of Hokudai No. 1, Golden Melon and Chevalier; melanin nitrogen in the order Golden Melon, Hokudai No. 1 and Chevalier; non-basic nitrogen in the order Chevalier, Hokudai No. 1 and Golden Melon; basic nitrogen in the order Chevalier, Hokudai No. 1 and Golden Melon; arginin nitrogen in the order Hokudai No. 1, Chevalier and Golden Melon; lysin nitrogen in the order Hokudai No. 1, Golden Melon and Chevalier; histidin nitrogen in the order Golden Melon, Hokudai No. 1 and Chevalier; cystin nitrogen in the order Golden Melon, Chevalier and Hokudai No. 1, but an absolute statement can not be made as the results are obtained with only one year's product. In the case of the hordein, ammonia nitrogen is at the maximum in Golden Melon; non-basic nitrogen decreases in the order of Golden Melon, Hokudai No. 1 and Chevalier; basic nitrogen decreases Chevalier, Golden Melon and Hokudai No. 1; arginin nitrogen decreases Hokudai No. 1, Chevalier and Golden Melon; histidin nitrogen decreases Chevalier, Golden Melon and Hokudai No. 1. In the case of the 0.2 % NaOH solution soluble protein, melanin nitrogen decreases in the order of Golden Melon, Chevalier and Hokudai No. 1; non-basic nitrogen is superior in Chevalier to Hokudai No. 1; basic nitrogen maximum in Hokudai No. 1; arginin nitrogen greater in Golden Melon than Chevalier; histidin nitrogen decreases Hokudai No. 1, Golden Melon and Chevalier; lysin nitrogeu is richer in Chevalier than Hokudai No. 1; cystin nitrogen is superior in Chevalier to Golden Melon.

E. The change of surface tension and turbidity of protein alkali solution by titration with HCl.

On the principles of reactions between protein and acid or alkali, there are many theories, such as Pauli's, Robertson's and Loeb's. These are in short that it follows these reactions:

$$R\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + NaOH = R\begin{cases}NH_2\\COONa\end{cases} + H_2O,$$

$$R\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + HCl = R\begin{cases}NH_2HCl\\COOH\end{cases}$$

$$-COH{=}N- + NaOH = -CONa^{++} + {=}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle H}{N}}-,$$

$$-COH{=}N- + HCl = (COH)^{++} + {=}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle H}{N}}-$$

By the combination of acid to desaminoprotein, the NH-group of peptid linking acts as if it were NH_2-group as follows.

$$-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{N}- + HCl = -\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{N}\cdot HCl-$$

And in the case of the combination of alkali, the **laktam form** changes to laktim form.

$$-\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{N}- \rightleftarrows -\underset{\displaystyle OH}{C}{=}N-$$

Therefore, it seems to be sure that the physico-chemical changes of a protein alkali solution when titrated with HCl will give some idea on the iso-electric point of a protein, because according to Robertson, Zsigmondy, Hardy, Pauli and Loeb, a protein solution must show at the iso-electric point its maximum turbidity and surface tension, at the same time its minimum osmotic pressure and viscosity.

The author for the purpose of searching the iso-electric point of protein estimated the changes of surface tension and turbidity of protein alkali solution by titration with HCl. One tenth g of protein was dissolved in 10 cc. of 1/50 normal NaOH solution. To 1 cc. of the solution were added 9 cc. of redistilled water, to the mixture was

titrated 1/100 normal HCl solution. The surface tension of the titrated solution was determined by De Nouy's torsionmeter, and the turbidity by Dubosque's nephelometer. The surface tension is dyne per sq. cm. at 15° C. and the turbidity is expressed in specific value calculated taking the turbidity resulting from the minimum HCl titration as 1.

TABLE XX.

The surface tension and the turbudity of protein alkali solution titrated with HCl.

Barleys of 1923.											
10 % NaCl solution soluble protein											
1/100 N HCl cc.					1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4
Surface tension											
Chevalier					66.38	66.71	67.40	66.03	65.79	65.45	65.45
Golden Melon					66.71	67.05	66.71	65.45	65.45	65.45	65.45
Hokudai No. 1					66.38	66.71	67.05	67.74	66.03	66.03	66.03
Turbidity											
Chevalier					1	3.62	3.94	3.08	2.33	2.12	—
Golden Melon					1	3.00	1.96	1.31	0.93	—	—
Hokudai No. 1					—	1	1.03	1.29	1.24	1.22	—
Hordein											
1/100 N HCl cc.	1.65	1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10	2.15
Surface tension											
Chevalier	—	51.13	50.11	50.45	50.45	51.47	54.04	55.56	53.28	52.50	52.16
Golden Melon	—	48.41	48.41	49.09	49.09	49.43	51.81	52.50	53.28	52.16	—
Hokudai No. 1	—	47.38	47.72	48.41	50.45	53.62	53.96	55.22	53.28	52.50	52.50
Turbidity											
Chevalier	—	1	1.66	2.70	4.45	7.56	14.22	19.33	7.60	3.65	1.64
Golden Melon	1	1.20	2.10	3.06	4.50	10.60	17.42	30.32	37.94	17.33	—
Hokudai No. 1	—	1	1.16	1.87	3.65	5.00	12.14	24.61	15.40	9.01	4.31
Barleys of 1924.											
10 % NaCl solution soluble protein											
1/100 N HCl cc.			2.00	2.05	2.10	2.15	2.20	2.25	2.30	2.35	2.40
Surface tension											
Chevalier			66.82	67.50	67.84	68.18	67.84	69.20	68.18	65.45	65.45
Golden Melon			66.82	66.82	66.82	67.50	68.18	66.82	66.82	66.13	66.13
Hokudai No. 1			68.18	68.18	68.52	68.18	68.86	68.86	69.54	68.52	68.18

Turbidity											
Chevalier			1	1.263	1.734	1.934	2.901	**3.919**	3.592	3.412	3.241
Golden Melon			1	1.282	2.024	2.857	**3.296**	2.966	2.966	2.867	2.069
Hokudai No. 1			1	1.418	2.002	2.502	4.289	5.475	**5.763**	5.283	2.465

Hordein

1/100 N HCl cc.	1.60	1.65	1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10
Surface tension											
Chevalier	—	—	47.73	45.68	49.09	51.13	**52.50**	52.50	49.09	49.09	47.73
Hokudai No. 1	51.47	49.77	51.82	51.82	51.13	50.79	50.79	**53.18**	50.79	—	—
Turbidity											
Chevalier	—	—	1	1.053	1.019	1.132	**1.283**	1.249	1.138	1.100	0.916
Hokudai No. 1	1	2.182	5.237	4.015	5.538	6.156	5.704	**12.223**	11.408	—	—

0.2% NaOH solution soluble protein

1/100 N HCl cc.			2.00	2.10	2.20	2.25	2.30	2.35	2.40	2.45	2.50
Surface tension											
Chevalier			66.82	66.82	66.13	66.13	66.47	**67.16**	64.77	64.77	65.45
Golden Melon			67.50	66.82	66.82	66.82	66.13	**67.16**	65.79	65.11	64.77
Hokudai No. 1			64.77	65.47	66.47	66.13	66.13	66.47	**67.16**	66.13	66.13
Turbidity											
Chevalier			1	1.818	4.958	6.000	6.923	**8.307**	6.784	6.671	5.337
Golden Melon			1	1.935	3.518	5.783	5.205	**6.645**	6.645	6.313	5.997
Hokudai No. 1			1	2.500	5.555	7.407	9.456	11.820	**11.820**	98.50	9.029

Barleys of 1925.

10% NaCl solution soluble protein

1/100 N HCl cc.			1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10
Surface tension											
Chevalier			60.34	61.36	61.36	61.36	62.04	**62.73**	61.70	61.70	60.34
Golden Melon			62.04	62.04	62.73	64.77	**65.45**	63.41	62.04	62.73	62.04
Turbidity											
Chevalier			1	1.290	1.382	2.154	4.308	**4.535**	3.522	3.374	3.374
Golden Melon			1	1.28	2.07	2.53	**3.30**	2.75	2.70	2.46	1.72

Hordein

1/100 N HCl cc.	1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10	2.15	2.20
Surface tension											
Chevalier	49.77	48.41	48.41	49.09	52.50	**55.22**	53.18	53.18	51.13	—	—
Golden Melon	—	—	43.29	41.59	41.93	42.61	**46.06**	45.00	44.32	42.27	42.27
Hokudai No. 1	44.66	42.61	44.32	45.68	46.70	**47.73**	44.32	45.00	44.32	—	—

Turbidity											
Chevalier	1	1.07	2.14	3.13	5.78	**7.54**	3.52	3.11	1.76	—	—
Golden Melon	—	—	1	1.33	1.33	2.22	**3.60**	3.24	2.32	1.82	1.15
Hokudai No. 1	1	1.28	2.33	4.37	4.95	**4.95**	4.66	3.34	2.12	—	—
0.2 % NaOH solution soluble protein											
1/100 N HCl cc.	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10	2.15	2.20	2.25	2.30
Surface tension											
Chevalier	56.59	58.63	58.98	59.98	60.00	**61.36**	60.68	60.00	60.00	—	—
Golden Melon	—	—	62.04	62.04	61.36	60.68	62.04	**63.07**	62.04	62.04	62.04
Hokudai No. 1	—	—	62.04	62.04	61.36	62.04	62.73	62.04	**63.41**	62.04	—
Turbidity											
Chevalier	1	1.93	3.73	5.01	9.70	**13.86**	10.86	8.78	4.24	—	—
Golden Melon	—	—	1	3.75	2.62	4.63	11.11	**13.07**	9.58	7.98	6.68
Hokudai No. 1	—	—	1	1.93	2.76	4.04	6.06	8.08	**8.08**	7.54	—

In the case of the 10 % NaCl solution soluble protein, the quantitias of HCl required to attain the greatest surface tension and turbidity decrease in the order Hokudai No. 1, Chevalier and Golden Melon. In the case of the hordein, that of Golden Melon requires the maximum amount of HCl, next Hokudai No. 1, while Chevalier requires the minimum amount. Using the 0.2 % NaOH solution soluble protein, the quantities of HCl required decreases in the order Hokudai No. 1, Golden Melon and Chevalier. These are the marked differences of species, and the iso-electric points of the proteins would differ from each other for the above stated reasons.

G. The specific rotatory power of protein alkali solution.

The rotatory power of an organic substance is caused by its asymmetric carbon and the optical activity of a compound is the algebraic sum of each independent asymmetric carbon if there are many such carbons in the molecule. Not only carbon, but other atoms which are asymmetric show optical activities. According to Kaufmann[(45)], all atoms can rotate the plane of polarized light, and when there is no asymmetric carbon, the centroasymmetric molecule has an optical activity. The homologous substances have a limit of rotatory power and in unsaturated compounds, nearer the double binding to asymmetric carbon, the rotatory power is greater. Thus with the complexity of molecular structure and increase of saturation

degree, the rotatory power become greater. Therefore, it can be deduced that the more complex the structure of a protein, the greater may be its specific rotatory power.

One tenth g of protein was dissolved in 15 cc. of 1/50 normal NaOH solution. After 24 hours, using a 100 mm. observation tube the rotatory power of the solution was measured by mean of Haensch-Schmidt half shadow polariscope at 18° C.

TABLE XXI.

The rotatory and specific rotatory power of protein alkali solution at 18° C.

	1923		1924		1925	
	Ventzke degree	Sp. rot. power	Ventzke degree	Sp. rot. power	Ventzke degree	Sp. rot. power
10 % NaCl solution soluble protein						
Chevalier	−2.5	−129.75	−2.7	−140.13	—	—
Golden Melon	−3.0	−155.70	−3.1	−160.89	—	—
Hokudai No. 1	−2.4	−124.56	−2.1	−108.99	—	—
Hordein						
Chevalier	−4.0	−207.60	−4.1	−222.79	−4.0	−207.60
Golden Melon	−3.5	−181.65	—	—	−3.1	−160.89
Hokudai No. 1	−3.7	−192.03	−3.7	−192.03	−3.7	−192.03

According to the table, the specific rotatory power of the 10 % NaCl solution soluble protein alkali solution decreases in the order of Golden Melon, Chevalier and Hokudai No. 1, and that of the hordein in an alkaline solution decreases in the order Chevalier, Hokudai No. 1 and Golden Melon.

H. The refractive index of protein alkali solution.

The refractive index of an organic substance may also have a relation to the structure of the substance.

One tenth g of protein was dissolved in 10 cc. of 1 normal NaOH solution, and after 24 hours the refractive index of the solution was determined at 20° C. by a Goeltz's refractometer as follows.

TABLE XXII.

The refractive index of protein alkali solution.

		1923	1924	1925
Hordein	Chevalier	1.3458	1.3456	1.3458
	Golden Melon	1.3458	—	1.3458
	Hokudai No. 1	1.3460	1.3459	1.3460
0.2 % NaOH solution soluble protein	Chevalier	1.3455	1.3453	1.3460
	Golden Melon	1.3458	1.3455	1.3462
	Hokudai No. 1	1.3460	1.3456	1.3462

It seems to be, from the table, that in cases of both hordein and 0.2 % NaOH solution soluble protein the refractive index increases in the order Chevalier, Golden Melon and Hokudai No. 1. However, the differences are so small that one cannot state the fact exactly.

I. The determination of the quantities of NaOH combined with protein.

For the same reason stated in Part F, the quantities of NaOH combined with protein are the indirect proof of the difference of content of carboxyl groups of the protein from the other.

The author carried out the following experiments according to Hoffman and Gortner[33]. The electromotive force of NaOH solutions of various concentrations, such as 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 and 0.50 normal were measured with a calomel saturated KCl solution cell at 20° C. The corresponding pH values were calculated by the formula

$$pH=\frac{\text{e.m.f.}(v.)-0.249(v.)}{0.0581}\ (\text{at } 20^\circ\text{ C}).$$

The mathematical relation between the normality of alkali (x) and the pH value (y) was obtained by the method of interpolation and the values of y corresponding to $x=0.05$, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40 and 0.50 were calculated.

TABLE XXIII.

Electromotive force (e.m.f.) and the pH values observed and calculated of various NaOH solutions.

	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50
e.m.f. (mv.)	981.06	996.82	1006.7	1012.6	1018.4	1020.5	1022.4	1026.4	1032.3
pH values observed	12.592	12.863	13.033	13.135	13.235	13.271	13.304	13.372	13.474
$y=12.422+4.155\ x-4.284\ x^2$.									
calculated	12.619	12.795	12.949	13.082	13.193	13.283	13.351	13.399	13.428

In a given quantity of NaOH solution of the above mentioned concentrations protein was dissolved so that the solution became 1 % solution of protein. After an equilibrium between protein and alkali was obtained, the electromotive force of the solution was measured as stated above. The pH value of the measured electromotive force was calculated and the corresponding normality of NaOH was calculated by the above equation. The difference between the original normality and the obtained normality indicated the normality of the NaOH which combined with the added protein.

TABLE XXIV.

The normality of the NaOH combining with the protein added.

Original normality	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50
1923, Chevalier hordein	*0.0459*	*0.0680*	*0.1071*	*0.1122*	*0.1462*	0.2312
1923, Golden Melon hordein	0.0170	0.0255	0.0442	0.0595	0.0850	0.1275
1923, Hokudai No. 1 hordein	0.0323	0.0425	0.0476	0.0595	0.0680	0.1071
1925, Chevalier hordein	0.0220	0.0270	0.0780	—	—	0.1649
1925, Golden Melon hordein	0.0051	0.0255	0.0476	0.0595	0.0680	0.1275
1925, Hokudai No. 1 hordein	—	0.0085	0.0272	0.0612	0.0646	0.0816
1923, Chevalier 0.2 % NaOH solution soluble protein	0.0187	0.0255	0.0444	0.0782	0.0867	0.1309
1923, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein	0.0187	0.0395	0.0612	0.0782	0.1071	0.1190
1923, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein	—	0.0119	—	0.0578	0.0867	0.1649
1925, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein	0.0476	0.0748	—	0.0786	0.0935	0.1411
1925, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein	0.018 7	0.0289	0.0459	0.0578	0.0850	0.1666
1925, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein	—	0.0235	—	0.0578	0.0850	0.1326

The table shows that the normality of alkali combined with hordein is always the greatest in Chevalier, intermediate in Golden Melon and the smallest is by Hokudai No. 1. However, the same normality with 0.2 % NaOH solution soluble protein shows no constant difference.

J. The conductometric titration of protein alkali solution with HCl.

One tenth g of protein was dissolved in 10 cc. of 1 normal NaOH solution. After 24 hours, 1 cc. of the solution was diluted to 11 cc. with distilled water. The electric conductivity of the solution was measured by means of a cell whose cell constant was 0.24 at 20° C. after each addition of 1/5 normal HCl solution. The conductivity cell was kept in a thermostat, and the resistance used was 12 ohms. From the readings (a) of Wheatstone bridge, the values of $(100-a)/a$ were obtained by means of a table.

TABLE XXV.

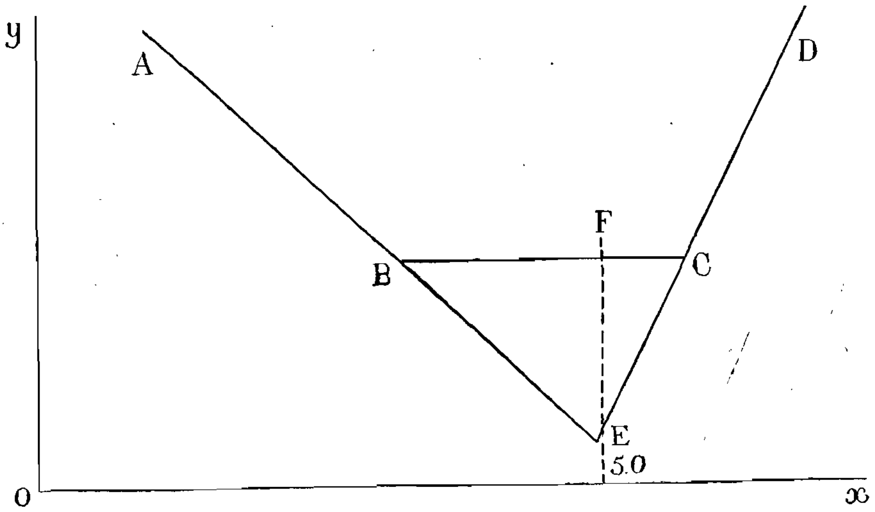
The value of $(100\text{-}a)/a$.

Hordein	1923			1924			1925		
HCl added cc.	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
4.0	0.451	0.487	0.638	0.473	—	0.482	0.490	0.485	0.484
1	439	471	619	459	—	468	476	468	466
2	430	460	604	446	—	457	463	459	458
3	417	446	594	433	—	444	451	446	447
4	405	435	587	421	—	434	439	435	435
5	397	422	576	412	—	421	422	423	422
6	393	414	568	403	—	411	413	413	412
7	395	409	566	402	—	409	411	408	406
8	396	409	575	405	—	409	412	408	408
9	396	411	577	408	—	411	416	412	410
5.0	396	414	577	408	—	413	416	412	414
1	396	414	574	408	—	413	416	413	414
2	408	421	588	420	—	421	417	416	420
3	428	436	615	442	—	446	434	436	439
4	446	467	653	472	—	466	454	464	462
5	482	487	684	491	—	487	478	485	484

0.2 % NaOH solution soluble protein									
4.0	0.465	0.549	0.445	0.455	0.467	0.462	0.462	0.471	0.475
1	452	535	438	439	455	448	451	458	461
2	444	520	430	427	443	435	438	443	449
3	432	506	416	416	429	423	427	432	436
4	423	494	410	406	518	512	417	422	425
5	410	485	398	398	407	402	409	409	415
6	406	475	392	295	398	396	401	400	405
7	402	472	388	394	399	394	398	396	401
8	401	472	390	396	399	398	396	395	400
9	401	475	390	397	398	398	397	396	400
5.0	401	478	391	396	398	398	397	396	398
1	405	487	395	402	405	402	399	395	399
2	429	508	407	420	427	420	418	409	417
3	443	534	426	443	437	441	440	433	441
4	467	575	450	468	472	465	463	453	462
5	493	606	473	490	495	490	489	476	486

The results of the tables have been drawn in figure, taking the quantities of HCl on the x-axis and the values of $(100\text{-}a)/a$ on the y-axis.

Fig. 1.



The general form of the curve is shown in fig. 1. The straight

line AB is the conductivity curve of neutralization of free NaOH by HCl according to Kolthoff[46], and the straight line CD is the conductivity curve of free HCl. The two straight lines AB and CD intersect at E whose value on the x-axis is about 5.0. The quantity of HCl equivalent to the used NaOH is 5.0 cc. The two facts coincide very well, and the author's consideration about the two straight lines AB and CD is verified. The straight line BF which is parallel to the x-axis shows the reaction between the NaOH combining with protein and the added HCl. The straight line FC which is also parallel to the x-axis shows the combination of the added HCl with protein and the length of BF indicates the quantity of NaOH combining with protein and the length of FC indicates the quantity of HCl combining. It seems to the author that a more precise investigation of the straight line BFC may be very interesting and important for the study of the structure of protein.

K. The kinetics of the enzymatic decomposition of protein.

The fact that an enzymatic decomposition of a protein has a relation to its constitution is accepted by many investigators. In recent days, Waldschmidt-Leitz[47] has studied the structure of proteins and has stated that the relation with enzymes, especially between erepsin and trypsin and proteins is most important in the study of the structure of proteins. Sörensen[48] in his recent lecture set forth the relations between the structure of proteins and pepsin and trypsin. He stated also that there may be heterocyclic rings such as diketopiperazin and pyrrole and so on in a protein molecule, but the most important method of combination of amino acids may be the method of peptide linking in a protein molecule. Ssadikow[49] classified the methods of investigations into the structure of proteins in the two sorts, the one being the study of decomposition products by the weak hydrolysis of protein caused by a weak agent such as enzymes, and the second being the synthesis of protein-like substance with heterocyclic complexes. He named the mother substances of the protein composition the "proteone" and divided the structural types into 4, namely pepsinlabil-trysinlabil, pepsinlabil-trypsinfest, pepsinfest-trypsinlabil and pepsinfest-trypsinfest.

Concerning the kinetics of the action of enzyme, there are studies by J. H. Northrup[50] and by P. Rona and H. Kleinmann[51]. According to A. C. Anderson[52] though it may be very difficult, the

action of trypsin and pepsin is a complete reaction. The reaction equation of n-th order is

$$\left(\frac{1}{n-1}\right)\left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right)=kt.$$

The decomposition of protein by enzyme is an equibimolecular reaction according to P. Rona and H. Kleinmann, n of the above equation becomes 2. Thus the equation is

$$k=\frac{1}{t}\cdot\frac{x}{a(a-x)}.$$

However, the Schütz law is

$$x=k\sqrt{p\cdot t}$$

where p is the quantity of enzyme, t is the time of reaction.

Therefore, the author intending to make the equation express the reaction as exactly as possible, made the following combination of the above two equations.

$$\frac{1}{t^{k'}}\cdot\frac{x}{a(a-x)}=k.$$

(1) The decomposition by trypsin.

To 0.625 g of protein were added 200 cc. of water, the mixture was shaken well, and to it were added 5 cc. of 1/2 normal NaOH solution. The mixture was shaken well and kept still for 24 hours. Then the solution was made up to 250 cc. and the protein solution used in the experiments was prepared. To the mixture of 6.0 cc. of the solution, 19.5 cc. of water and 7.5 cc. of Sörensen's 1/15 M phosphate mixture(53) (pH=7.731) were added with 2 cc. of 1/7000 Grübler's trypsin solution. The solutions were at once placed in a thermostat of 40°±0.5° C. and the decomposition continued for 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 and 210 minutes respectively. After the given time, the action of trypsin was stopped adding 1.25 cc. of 1/25 normal HCl solution. The HCl was neutralized with 1.25 cc. of 1/25 normal NaOH solution and the undigested protein was precipitated by an addition of 12.5 cc. of 10% trichloracetic acid solution. The use of trichloracetic acid for the purpose of precipitating the undigested protein was originated by A. Hiller and D. D. Van Slyke(54). The control was made with the same treatment on a solution of 0 minute's action of trypsin. Five minutes after the addition of trichloracetic acid, the turbidities of the solutions were compared by means of a

Dubosque's nephelometer at room temperature. The following figures were lengths of the nephelometric tube in mm. and the means of 2-4 experiments. The undigested protein was calculated from the means and the digested protein was obtained by subtraction.

TABLE XXVI.

The decomposition of protein by trypsin.

Time (minutes)	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210
1923, Chevalier 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	32.6	33.2	33.8	34.4	35.3	36.5	37.05	37.7	38.0
Undigeted	100	92.08	90.36	88.76	87.21	84.98	82.19	80.97	79.57	78.95
Digested	0	7.98	9.64	11.24	12.79	15.02	17.81	19.03	20.43	21.05
1923, Golden Melon 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	33.8	34.6	35.4	35.6	36.4	37.0	38.0	38.7	39.0
Undigested	100	83.76	86.68	84.80	84.27	82.42	81.08	78.95	77.52	76.92
Digested	0	11.24	13.32	15.20	15.73	17.58	18.92	21.05	22.48	23.08
1925, Chevalier 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	32.1	33.25	33.8	34.45	35.2	36.5	37.2	37.55	38.05
Undigested	100	93.45	90.22	88.76	87.05	85.23	82.19	80.65	79.89	78.84
Digested	0	6.55	9.18	11.24	12.95	14.77	17.81	19.35	20.11	21.16
1925, Golden Melon 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	33.58	34.65	35.12	35.58	36.42	37.35	37.9	38.52	39.0
Undigested	100	89.04	86.58	85.42	84.31	82.37	80.32	79.16	77.88	76.97
Digested	0	10.96	13.42	14.58	15.69	17.63	19.68	20.84	22.12	23.03
1923, Chevalier hordein										
Means	30	31.4	32.1	32.6	33.05	34.0	35.4	35.9	36.7	37.2
Undigested	100	95.56	93.46	92.02	90.77	88.23	84.74	83.57	81.74	80.64
Digested	0	4.46	6.54	7.98	9.23	11.77	15.26	16.43	16.26	19.36
1923, Golden Melon hordein										
Means	30	30.8	31.3	32.1	32.8	33.5	34.1	34.6	35.2	36.0
Undigested	100	97.40	95.85	93.46	91.46	89.34	87.98	86.71	85.23	83.33
Digested	0	2.60	4.15	6.54	8.54	10.66	12.02	13.29	14.77	16.67
1924, Chevalier hordein										
Means	30	31.4	32.1	32.5	33.0	34.0	35.6	36.0	36.75	37.3
Undigested	100	95.54	93.46	92.21	90.91	88.23	84.27	83.33	81.63	80.43
Digested	0	4.46	6.54	7.79	9.09	11.77	15.73	16.67	18.37	19.57

1924, Hokudai No. 1 hordein

Means	30	30.9	31.5	32.0	32.65	33.2	34.2	34.7	35.9	36.5
Undigested	100	97.09	95.24	93.75	91.88	90.36	87.72	86.45	83.56	82.19
Digested	0	2.91	4.76	6.25	8.12	9.64	12.28	13.55	16.44	17.81

1925, Chevalier hordein

Means	30	31.45	31.65	32.3	32.88	33.65	34.56	35.27	36.11	36.67
Undigested	100	95.39	94.78	92.88	91.24	89.15	86.80	85.06	83.08	81.81
Digested	0	4.61	5.22	7.12	8.76	10.85	13.20	14.94	16.92	19.19

1925, Golden Melon hordein

Means	30	30.9	31.3	31.9	32.7	33.5	34.2	34.75	35.2	35.95
Undigested	100	97.09	95.84	94.04	91.74	89.55	87.72	86.33	85.23	83.45
Digested	0	2.91	4.16	5.96	8.26	10.45	12.28	13.67	14.77	16.55

1925, Hokudai No. 1 hordein

Means	30	30.9	31.45	32.0	32.7	33.25	34.35	35.0	36.0	36.4
Undigested	100	97.08	95.39	93.75	91.74	90.22	87.34	85.71	83.33	82.42
Digested	0	2.92	4.61	6.25	8.26	9.78	12.66	14.29	16.67	17.58

1923, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein

Means	30	30.8	31.4	31.7	32.1	32.7	33.1	33.4	33.7	34.0
Undigested	100	97.40	95.54	94.49	93.45	91.74	90.63	89.52	89.02	88.24
Digested	0	2.60	4.46	5.51	6.55	8.26	9.37	10.48	10.98	11.76

1923, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein

Means	30	30.7	31.2	31.6	31.95	32.45	33.0	33.25	33.6	34.0
Undigested	100	97.72	96.15	94.99	93.89	92.45	90.91	90.22	89.52	88.24
Digested	0	2.28	3.85	5.01	6.11	7.55	9.09	9.78	10.48	11.76

1923, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein

Means	30	30.75	31.1	31.55	32.0	32.45	32.95	33.2	33.65	34.05
Undigested	100	97.45	96.46	95.09	93.75	92.45	91.05	90.36	89.15	88.10
Digested	0	2.44	3.54	4.91	6.25	7.55	8.95	9.64	10.85	11.90

1924, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein

Means	30	30.8	31.4	31.7	32.2	32.7	33.2	33.6	33.85	34.2
Undigested	100	97.40	95.54	94.64	93.17	91.74	90.36	89.28	88.62	87.72
Digested	0	2.60	4.46	5.36	6.83	8.26	9.64	10.72	11.38	12.28

1924, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein

Means	30	30.7	31.3	31.6	32.0	32.5	32.9	33.35	33.7	34.0
Undigested	100	97.72	95.84	94.99	93.75	92.21	91.19	89.95	89.02	88.23
Digested	0	2.28	4.16	5.01	6.25	7.79	8.81	10.05	10.98	11.77

1924, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	30.75	31.3	31.6	32.1	32.55	32.9	33.35	33.7	34.1
Undigested	100	97.56	95.84	94.99	93.46	92.16	91.19	89.95	89.02	87.98
Digested	0	2.44	4.16	5.01	6.54	7.84	8.81	10.05	10.98	12.02
1925, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	30.8	31.15	31.7	32.15	32.7	33.0	33.2	33.8	34.2
Undigested	100	97.40	96.38	94.64	93.31	91.74	90.91	90.36	88.76	87.72
Digested	0	2.60	3.62	5.36	6.69	8.26	9.09	9.64	11.24	12.28
1925, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	30.75	31.25	31.65	32.05	32.6	33.1	33.4	33.7	34.05
Undigested	100	97.56	96.00	94.78	93.60	92.02	90.63	89.82	89.02	88.10
Digested	0	2.44	4.00	5.22	6.40	7.98	9.37	10.18	10.98	11.90
1925, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	30.7	31.4	31.65	32.3	32.65	33.25	33.7	33.9	34.15
Undigested	100	97.72	95.54	94.78	92.88	91.88	90.22	89.02	88.50	87.85
Digested	0	2.28	4.46	5.22	7.12	8.12	9.78	10.98	11.50	12.15

(2) The decomposition by pepsin.

The decomposition of protein when the reaction of the medium was alkaline was described in section (1). For the purpose of confirming whether the decomposition is the same or not when the reaction of the medium was acid the experiments with pepsin were carried out as follows.

The same protein solution was used in this case as that of the section (1). The quantities of protein solution and water used were also the same as in section (1), but 7.5 cc. of 1/5 M HCl and 1/5 M KCl mixture[33] of pH value 1.2 were used instead of phosphate mixture. The mixture of 6.0 cc. of a NaOH solution made by a dilution of 5 cc. of 1/2 normal NaOH solution to 250 cc., 19.5 cc. of water and 7.5 cc. of the above buffer solution has a pH value of 2.0. Instead of trypsin solution, 2 cc. of 1/7000 Merck's pepsin solution were used. To stop the enzyme action 2.5 cc. of 1/10 normal NaOH solution were added. The other treatments were all the same as those in the experiments of section (1).

TABLE XXVII.

The decomposition of protein by pepsin.

Time (minutes)	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210
1923, Chevalier 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	33.35	34.04	34.9	35.5	36.3	36.9	37.3	37.7	38.05
Undigested	100	89.95	88.13	85.96	84.51	82.64	81.30	80.43	79.57	78.84
Digested	0	10.05	11.87	14.04	15.49	17.36	18.70	19.57	20.43	21.16
1924, Hokudai No. 1 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	32.5	33.4	34.05	34.45	35.25	35.7	36.15	36.9	37.3
Undigested	100	92.31	89.82	88.10	87.08	85.11	84.03	82.99	81.30	80.43
Digested	0	7.69	10.18	11.90	12.92	14.89	15.97	17.01	18.70	19.57
1925, Chevalier hordein										
Means	30	32.0	32.7	33.5	34.0	34.7	35.2	35.7	36.4	37.05
Undigested	100	93.75	91.74	89.52	88.23	86.45	85.23	84.03	82.42	80.97
Digested	0	6.25	8.26	10.48	11.77	13.55	14.77	15.97	17.58	19.03
1925, Golden Melon hordein										
Means	30	31.5	32.05	32.5	33.1	33.95	34.65	35.3	35.6	36.25
Undigested	100	95.24	93.60	92.31	90.43	88.36	86.58	84.99	84.27	82.76
Digested	0	4.76	6.40	7.69	9.57	11.64	13.42	15.01	15.73	17.24
1925, Hokudai No. 1 hordein										
Means	30	31.65	32.3	33.0	33.7	34.4	35.0	35.6	36.05	36.5
Undigested	100	94.78	92.88	90.91	89.02	87.21	85.71	84.27	83.22	82.19
Digested	0	5.22	7.12	9.09	10.98	12.79	14.29	15.73	16.78	17.81
1923, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	31.2	31.9	32.4	33.1	33.8	34.5	35.05	35.45	36.05
Undigested	100	96.15	94.04	92.59	90.63	88.76	86.96	85.59	84.63	83.22
Digested	0	3.85	5.96	7.41	9.37	11.24	13.04	14.41	15.37	16.78
1923, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	31.05	31.6	32.2	32.7	33.2	33.9	34.55	35.05	35.55
Undigested	100	96.62	94.94	93.17	91.74	90.36	88.50	86.83	85.59	84.39
Digested	0	3.38	5.06	6.83	8.26	9.64	11.50	13.17	14.41	15.61

(3) The calculation of the experimental results.

The two constants k and k' of the author's equation were cal-

TABLE XXVII.

The decomposition of protein by pepsin.

Time (minutes)	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210
1923, Chevalier 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	33.35	34.04	34.9	35.5	36.3	36.9	37.3	37.7	38.05
Undigested	100	89.95	88.13	85.96	84.51	82.64	81.30	80.43	79.57	78.84
Digested	0	10.05	11.87	14.04	15.49	17.36	18.70	19.57	20.43	21.16
1924, Hokudai No. 1 10% NaCl solution soluble protein										
Means	30	32.5	33.4	34.05	34.45	35.25	35.7	36.15	36.9	37.3
Undigested	100	92.31	89.82	88.10	87.08	85.11	84.03	82.99	81.30	80.43
Digested	0	7.69	10.18	11.90	12.92	14.89	15.97	17.01	18.70	19.57
1925, Chevalier hordein										
Means	30	32.0	32.7	33.5	34.0	34.7	35.2	35.7	36.4	37.05
Undigested	100	93.75	91.74	89.52	88.23	86.45	85.23	84.03	82.42	80.97
Digested	0	6.25	8.26	10.48	11.77	13.55	14.77	15.97	17.58	19.03
1925, Golden Melon hordein										
Means	30	31.5	32.05	32.5	33.1	33.95	34.65	35.3	35.6	36.25
Undigested	100	95.24	93.60	92.31	90.43	88.36	86.58	84.99	84.27	82.76
Digested	0	4.76	6.40	7.69	9.57	11.64	13.42	15.01	15.73	17.24
1925, Hokudai No. 1 hordein										
Means	30	31.65	32.3	33.0	33.7	34.4	35.0	35.6	36.05	36.5
Undigested	100	94.78	92.88	90.91	89.02	87.21	85.71	84.27	83.22	82.19
Digested	0	5.22	7.12	9.09	10.98	12.79	14.29	15.73	16.78	17.81
1923, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	31.2	31.9	32.4	33.1	33.8	34.5	35.05	35.45	36.05
Undigested	100	96.15	94.04	92.59	90.63	88.76	86.96	85.59	84.63	83.22
Digested	0	3.85	5.96	7.41	9.37	11.24	13.04	14.41	15.37	16.78
1923, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein										
Means	30	31.05	31.6	32.2	32.7	33.2	33.9	34.55	35.05	35.55
Undigested	100	96.62	94.94	93.17	91.74	90.36	88.50	86.83	85.59	84.39
Digested	0	3.38	5.06	6.83	8.26	9.64	11.50	13.17	14.41	15.61

(3) The calculation of the experimental results.

The two constants k and k' of the author's equation were cal-

culated by the method of least squares as follows.

$$\frac{1}{t^{k'}} \cdot \frac{x}{a(a-x)} = k$$

$$\therefore \quad -k' \log t + \log x - \log \{a(a-x\} = \log k$$

or

$$\log k + k' \log t - \log x + \log \{a(a-x)\} = 0$$

For example, the calculations of the 10 % NaCl solution soluble protein of Chevalier produced in 1923 in the case of trypsin are shown as follows.

TABLE XXVIII.

The values of k and k', the observed and calculated values of x, and their differences.

Observation equations:—

$$\log k + k' \; 1.17609 - 0.90200 + 3.96388 = 0$$
$$\log k + k' \; 1.47712 - 0.98408 + 3.95598 = 0$$
$$\log k + k' \; 1.65321 - 1.05077 + 3.94822 = 0$$
$$\log k + k' \; 1.77815 - 1.10687 + 3.94057 = 0$$
$$\log k + k' \; 1.95424 - 1.17667 + 3.92932 = 0$$
$$\log k + k' \; 2.07918 - 1.25066 + 3.91482 = 0$$
$$\log k + k' \; 2.17609 - 1.27944 + 3.90832 = 0$$
$$\log k + k' \; 2.25527 - 1.31027 + 3.90075 = 0$$
$$\log k + k' \; 2.32222 - 1.32325 + 3.89735 = 0$$

Normal equations:—

$$9 \log k + 16.87157\, k' + 24.97823 = 0$$
$$16.87157 \log k + 32.8143\, k' + 46.2829 = 0$$

Solving these equations, the author get

$$k' = 0.45522 \quad ,$$
$$k = 0.00023522 \, .$$

Therefore, the required equation is

$$\frac{x}{100\,(100-x)} t^{-0.45522} = 0.00023522.$$

From the equation, the author calculated the values of x, and tabulated the results as follows comparing with those obtained by experiments.

Time (minutes)	0	15	30	45	60	90	120	150	180	210
Observed	0	7.98	9.64	11.24	12.79	15.02	17.81	19.03	20.43	21.05
Calculated	0	7.42	9.90	11.74	13.16	15.41	17.21	18.70	20.00	21.14
Difference	0	+0.56	−0.34	−0.50	−0.37	−0.39	+0.60	+0.33	+0.43	−0.09

1923, Golden Melon 10% NaCl solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\, t^{-0.33783}=0.00048559$$

Observed	0	11.24	13.32	15.20	15.73	17.58	18.92	21.05	22.48	23.08
Calculated	0	10.81	13.28	14.95	16.22	18.17	19.66	20.88	21.91	22.80
Difference	0	+0.43	+0.04	+0.25	−0.49	−0.59	−0.74	+0.17	+0.57	+0.28

1925, Chevalier 10% NaCl solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\, t^{-0.49973}=0.0001876$$

Observed	0	6.55	9.18	11.24	12.95	14.77	17.81	19.35	20.11	21.16
Calculated	0	6.77	9.31	11.16	12.67	15.09	17.03	18.66	20.09	21.35
Difference	0	−0.22	−0.13	+0.08	+0.28	−0.32	+0.78	+0.69	+0.02	−0.19

1925, Golden Melon 10% NaCl solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\, t^{-0.34030}=0.00047748$$

Observed	0	10.96	13.42	14.58	15.69	17.63	19.68	20.84	22.12	23.03
Calculated	0	10.71	13.19	14.85	16.13	18.08	19.58	20.80	21.85	22.76
Difference	0	+0.25	+0.23	−0.27	−0.44	−0.45	+0.10	+0.04	+0.27	+0.27

1923, Chevalier hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\, t^{-0.62264}=0.000087057$$

Observed	0	4.46	6.54	7.98	9.23	11.77	15.26	16.43	18.26	19.36
Calculated	0	4.49	6.75	8.52	10.02	12.54	14.65	16.46	18.09	19.54
Difference	0	−0.03	−0.21	−0.54	−0.79	−0.77	+0.61	−0.03	+0.17	−0.18

1923, Golden Melon hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\, t^{-0.75592}=0.000036514$$

Observed	0	2.60	4.15	6.54	8.54	10.66	12.02	13.29	14.77	16.67
Calculated	0	2.75	4.56	6.09	7.42	9.88	12.23	13.88	15.61	17.21
Difference	0	−0.15	−0.41	+0.45	+1.12	+0.78	−0.21	−0.59	−0.84	−0.54

1924, Chevalier hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\, t^{-0.64795}=0.000076142$$

Observed	0	4.46	6.54	7.79	9.09	11.77	15.73	16.67	18.37	19.57
Calculated	0	4.24	6.48	8.28	9.81	12.41	14.59	16.49	18.19	19.73
Difference	0	+0.22	+0.06	−0.49	−0.72	−0.64	+1.14	+0.18	+0.18	−0.16

1924, Hokudai No. 1 hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.69287}=0.000052142$$

Observed	0	2.91	4.76	6.25	8.12	9.64	12.28	13.55	16.44	17.81
Calculated	0	3.29	4.99	6.79	8.17	10.54	12.57	14.37	16.00	17.48
Difference	0	−0.38	−0.23	−0.54	−0.05	−0.90	−0.29	−0.82	+0.44	+0.33

1925, Chevalier hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.65368}=0.000067343$$

Observed	0	4.61	5.22	7.12	8.76	10.85	13.20	14.94	16.92	19.19
Calculated	0	3.80	5.85	7.50	8.91	11.31	13.34	15.11	16.71	18.16
Difference	0	+0.81	−0.63	−0.38	−0.15	−0.46	−0.14	−0.17	+0.21	+1.03

1925, Golden Melon hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.74044}=0.000039076$$

Observed	0	2.91	4.16	5.96	8.26	10.45	12.28	13.67	14.77	16.55
Calculated	0	2.82	4.62	6.14	7.49	9.86	11.92	13.77	15.45	17.00
Difference	0	+0.09	−0.46	−0.18	+0.77	+0.59	+0.36	−0.10	−0.68	−0.45

1925, Hokudai No. 1 hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.75793}=0.000037842$$

Observed	0	2.92	4.61	6.25	8.26	9.78	12.66	14.29	16.67	17.58
Calculated	0	2.86	4.74	6.34	7.76	10.28	12.47	14.44	16.23	17.95
Difference	0	+0.06	−0.13	−0.09	+0.50	−0.50	+0.19	−0.15	+0.44	−0.37

1923, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.56596}=0.00006669$$

Observed	0	2.60	4.41	5.51	6.55	8.26	9.47	10.48	10.98	11.76
Calculated	0	2.99	4.38	5.43	6.34	7.85	9.09	10.20	11.19	11.37
Difference	0	−0.39	+0.08	+0.08	+0.21	+0.41	+0.38	+0.28	−0.21	+0.29

1923, Golden Melon 0.2% NaOH solution solubie protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.63841}=0.000045016$$

Observed	0	2.28	3.85	5.01	6.11	7.55	9.09	9.78	10.48	11.76
Calculated	0	2.47	3.79	4.76	5.79	7.37	8.73	10.14	11.02	11.79
Difference	0	−0.19	+0.06	+0.25	+0.32	+0.18	+0.36	−0.36	−0.54	−0.03

1923, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\ t^{-0.64561}=0.000043604$$

Observed	0	2.44	3.54	4.91	6.25	7.55	8.95	9.64	10.85	11.90
Calculated	0	2.44	3.77	5.40	5.78	7.38	8.75	9.97	11.08	12.10
Difference	0	0	−0.23	−0.49	+0.49	+0.17	+0.20	−0.33	−0.23	−0.20

1924, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.61845}=0.000054065$$

Observed	0	2.60	4.46	5.36	6.83	8.26	9.64	10.72	11.38	12.28
Calculated	0	2.89	4.24	5.38	6.37	8.04	9.45	10.70	11.83	12.86
Difference	0	−0.20	+0.22	−0.02	+0.46	+0.22	+0.19	+0.02	−0.45	−0.58

1924, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.63937}=0.00004572$$

Observed	0	2.28	4.16	5.01	6.25	7.79	8.81	10.05	10.98	11.77
Calculated	0	2.52	3.86	4.95	5.90	7.51	8.89	10.12	11.23	12.25
Difference	0	−0.24	+0.30	+0.06	+0.35	+0.38	−0.08	−0.07	−0.25	−0.48

1924, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.61490}=0.00005165$$

Observed	0	2.44	4.16	5.01	6.54	7.84	8.81	10.05	10.98	12.02
Calculated	0	2.66	4.02	5.09	6.02	7.59	8.98	10.11	11.26	12.15
Difference	0	−0.22	+0.14	−0.08	+0.52	+0.25	−0.17	−0.06	−0.28	−0.13

1925, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.61689}=0.00005136$$

Observed	0	2.60	3.62	5.36	6.69	8.26	9.09	9.64	11.24	12.28
Calculated	0	2.66	4.02	5.10	6.03	7.62	8.96	10.15	11.24	12.20
Difference	0	−0.06	−0.40	+0.26	+0.66	+0.64	+0.13	−0.51	0	+0.08

1925, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.61842}=0.000047690$$

Observed	0	2.44	4.00	5.22	6.40	7.98	9.37	10.18	10.98	11.90
Calculated	0	2.63	3.97	5.08	6.03	7.67	9.07	10.31	11.42	12.46
Difference	0	−0.19	+0.03	+0.14	+0.37	+0.31	+0.30	−0.13	−0.44	−0.56

1925, Hokudai No. 1 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.65685}=0.000045331$$

Observed	0	2.28	4.46	5.22	7.12	8.12	9.78	10.98	11.50	12.15
Calculated	0	3.26	4.06	5.23	6.26	8.01	9.52	10.86	12.08	13.23
Difference	0	−0.98	+0.40	−0.01	+0.86	+0.09	+0.26	+0.12	−0.58	−1.08

The above are the results of trypsin, and the results of pepsin are calculated by the same method as follows.

1923, Chevalier 10% NaCl solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.34291}=0.0004384$$

Observed	0	10.05	11.87	14.04	15.49	17.36	18.70	19.57	20.43	21.16
Calculated	0	9.99	12.33	13.92	15.14	17.02	18.46	19.64	20.64	21.52
Difference	0	+0.06	-0.46	+0.12	+0.35	+0.34	+0.24	-0.07	-0.21	-0.36

1924, Hokudai No. 1 10% NaCl solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.39943}=0.00028615$$

Observed	0	7.69	10.18	11.90	12.92	14.89	15.97	17.01	18.70	19.57
Calculated	0	7.78	10.02	11.57	12.80	14.72	16.22	17.47	18.55	19.50
Difference	0	-0.09	+0.16	+0.33	+0.12	+0.17	-0.25	-0.46	+0.15	+0.07

1925, Chevalier hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.46737}=0.00018956$$

Observed	0	6.25	8.26	10.48	11.77	13.55	14.77	15.97	17.58	19.03
Calculated	0	6.29	8.50	10.10	11.38	13.44	15.08	16.46	17.67	18.75
Difference	0	-0.04	-0.24	+0.38	+0.39	+0.11	-0.31	-0.49	-0.09	+0.28

1925, Golden Melon hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.63991}=0.000074122$$

Observed	0	4.76	6.40	7.69	9.57	11.64	13.42	15.01	15.73	17.24
Calculated	0	4.02	6.13	7.84	9.24	11.65	13.69	15.46	17.05	18.42
Difference	0	+0.74	+0.27	-0.15	+0.33	-0.01	-0.27	-0.45	-1.32	-1.17

1925, Hokudai No. 1 hordein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.52728}=0.00013319$$

Observed	0	5.22	7.12	9.09	10.98	12.79	14.29	15.73	16.78	17.81
Calculated	0	5.26	7.41	9.02	10.34	12.50	14.26	15.75	17.07	18.25
Difference	0	-0.04	-0.29	+0.07	+0.64	+0.29	+0.03	-0.02	-0.29	-0.44

1923, Chevalier 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.61003}=0.000079402$$

Observed	0	3.85	5.96	7.41	9.37	11.24	13.04	14.41	15.37	16.78
Calculated	0	3.98	5.95	7.49	8.80	11.00	12.84	14.44	15.87	17.16
Difference	0	-0.13	+0.01	-0.08	+0.57	+0.24	+0.20	-0.03	-0.50	-0.38

1923, Golden Melon 0.2% NaOH solution soluble protein

$$\frac{x}{100(100-x)}\,t^{-0.63073}=0.00006353$$

Observed	0	3.38	5.06	6.83	8.26	9.64	11.50	13.17	14.41	15.61
Calculated	0	3.38	5.15	6.55	7.75	9.79	11.51	13.03	14.47	15.62
Difference	0	0	-0.09	+0.28	+0.51	-0.15	-0.01	+0.14	-0.06	-0.01

From the results of the experiments and the calculations, the author is able to find that the decomposition of proteins of brewing barley by trypsin and pepsin is expressed by the equation of the general form

$$\frac{x}{100\,(100-x)}\,t^{-k'}=k\,,$$

where k and k' are the constants characteristic to the protein used.

L. Discussions.

From the experiments on the proteins of brewing barley, the author is able to tabulate the marked differences as follows.

TABLE XXIX.

The marked differences of the proteins of barley.

The 10% NaCl solution soluble protein	
The free amino nitrogen content	Golden Melon>Hokudai No. 1>Chevalier
The non-basic nitrogen content	Chevalier>Hokudai No. 1>Golden Melon
The quantities of HCl required for the maximum surface tension and turbidity	Hokudai No. 1>Chevalier>Golden Melon
The specific rotatory power	Golden Melon>Chevalier>Hokudai No. 1
The hordein	
The free amino nitrogen content	Chevalier>Hokudai No. 1
The non-basic nitrogen content	Golden Melon>Hokudai No. 1>Chevalier
The basic nitrogen content	Chevalier>Golden Melon>Hokudai No. 1
The quantities of HCl required for maximum surface tension and turbidity	Golden Melon>Hokudai No. 1>Chevalier
The specific rotatory power	Chevalier>Hokudai No. 1>Golden Melon
The 0.2% NaOH solution soluble protein	
The free amino nitrogen content	Chevalier>Golden Melon>Hokudai No. 1
The quantities of HCl required for maximum surface tension and turbidity	Hokudai No. 1>Golden Melon>Chevalier

The quantities of HCl required for the maximum surface tension and turbidity shows the quantities of alkali combined with the carboxyl group which are substituted by the titrated HCl. Therefore, the smaller quantities of HCl shows the smaller quantities of carboxyl groups of the protein molecule. From the facts of the above table, i.e. the quantities of HCl, the non-basic nitrogen content, the free amino nitrogen content and the basic nitrogen content, it can be deduced that the pH value of the iso-electric point of the 10 % NaCl solution soluble protein decreases in the order Golden

Melon, Chevalier and Hokudai No. 1 ; that the pH value of the hordein decreases Chevalier, Hokudai No. 1 and Golden Melon, while that of the 0.2 % NaOH solution soluble protein decreases in the order Chevalier, Golden Melon and Hokudai No. 1.

It is also seen that the more basic the protein is, the greater the specific rotatory power of the alkali protein solution, that is, this indicates that the basic protein has a more complex structure than the acidic protein. Thus in the case of the 10 % NaCl solution soluble protein, the structure becomes more complex in the order Golden Melon, Chevalier and Hokudai No. 1, in the case of hordein, it is more complicated in the order Chevalier, Hokudai No. 1 and Golden Melon, and in the case of the 0.2 % NaOH solution soluble protein, the order is Chevalier, Golden Melon and Hokudai No. 1.

The experimental values and the calculated values of the decomposition of protein by enzymes agreed very well and the same decomposition were observed when the medium of reaction was acid or alkaline respectively by the use of trypsin and pepsin. Therefore, the equation which denotes the decomposition process of protein by an enzyme must be as follows.

$$\frac{x}{100\,(100-x)}\,t^{-k'}=k\,,$$

where k is the reaction constant. The value of k of the author's experiments increases in the following order.

The 10 % NaCl solution soluble protein	Chevalier, Golden Melon
The hordein	Golden Melon, Hokudai No. 1, Chevalier
The 0.2 % NaOH solution soluble protein	Hokudai No. 1, Golden Melon, Chevalier

The values of k' are opposed to the values of k and they decrease in the above order. The pH values of the iso-electric points of the proteins coincide very well with the values of k. Thus as stated above the pH values of the iso-electric points increases in the above order. Therefore, it can be said that the more complex the structure of a protein is, the more easily decomposed it is by the action of an enzyme.

The fact that k and k' are of opposite values indicates that there is some relation between the two. If the author draws figures taking

log k on y-axis and k' on x-axis, he obatins 3 straight lines representing the 10 % NaCl solution soluble protein, the hordein and the 0.2 % NaOH solution soluble protein. Therefore, the equations of the 3 straight lines must be

$$y = mx + b\,.$$

Taking log k as y and k' as x, for the purpose of determining the m and b of the equation, the method of least squares results as follows.

10 % NaCl solution soluble protein (trypsin)

Observation equations:—

$$3.32105 = 0.34030\ m + b$$
$$3.72676 = 0.49973\ m + b$$
$$3.31373 = 0.33783\ m + b$$
$$3.62872 = 0.45522\ m + b$$

Normal equations:—

$$4\ b + 1.63308\ m + 13.99026 = 0$$
$$1.63308\ b + 0.68689\ m + 5.76387 = 0$$
$$m = -2.5822$$
$$b = -2.44333$$

Therefore, the required equation is

$$\log k = -2.5822\ k' - 2.44333.$$

Hordein (trypsin)

By the same method as above, solving 7 observation equations, the values of m and b are

$$m = -2.7705$$
$$b = -2.34335$$
$$\log k = -2.7705\ k' - 2.34335.$$

0.2 % NaOH solution soluble protein (trypsin)

From 9 observation equations, the values of m and b are calculated.

$$m = -2.0709$$
$$b = -3.00766$$
$$\log k = -2.0709\ k' - 3.00766.$$

These 3 straight lines intersect each other, and the intersection points of the 10 % NaCl solution soluble protein and the hordein, and of the hordein and the 0.2 % NaOH solution soluble protein are calculated as follows.

The 10 % NaCl solution soluble protein and the hordein
$k' = 0.5309$
$\log k = -3.81421$
$k = 0.00015338$

The hordein and the 0.2% NaOH solution soluble protein
$k' = 0.9495$
$\log k = -4.97407$
$k = 0.000010615$

The equations of decomposition denoted by these two intersection points are

$$\frac{x}{100(100-x)} t^{-0.5309} = 0.00015338 \qquad (1)$$

$$\frac{x}{100(100-x)} t^{-0.9495} = 0.000010615 \qquad (2)$$

Substituting for t 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 and 210, the values of x are calculated from the two equations.

TABLE XXX.

The calculated values of x.

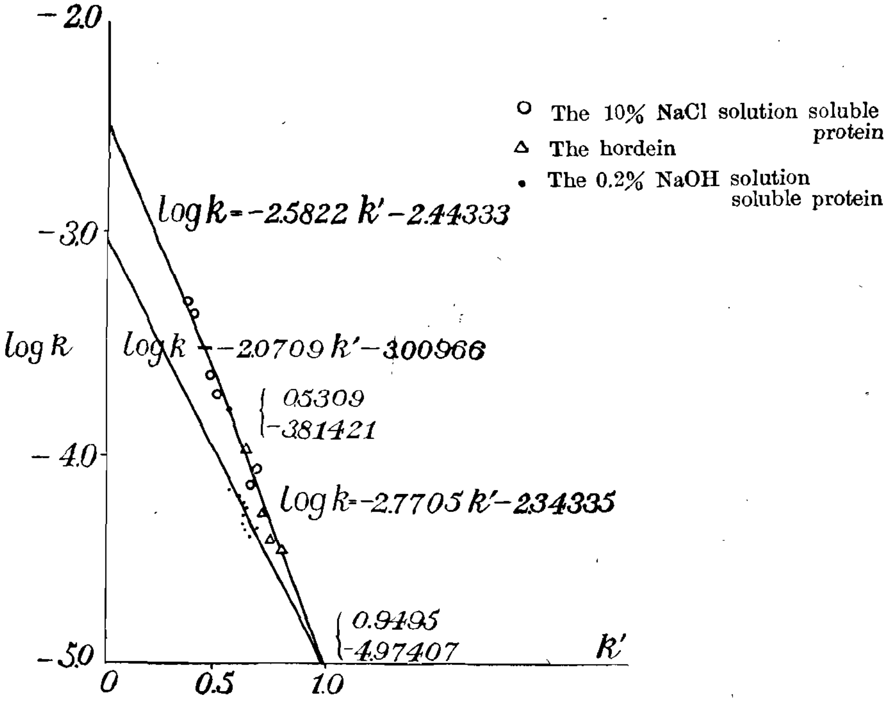
t	15	30	45	60	90	120	150	180	210
(1)	6.07	8.53	10.37	11.88	14.50	16.30	17.99	19.46	20.78
(2)	1.38	2.61	3.79	4.92	7.07	9.09	11.00	12.81	14.54

The 3 straight lines are figured in Fig. 2 and the 2 decomposition curves are figured in Fig. 3. That the intersections were obtained in Fig. 2 shows that the 3 proteins, at least those in the barley, have some continuous constitution. It also seems that the 3 proteins gradually merge with each other either qualitatively or quantitatively taking as the limit the proteins whose decompositions are expressed by the curves made by the intersection points.

According to the solubility of the proteins in the 10 % NaCl solution, in the 70 % alcohol or in the 0.2 % NaOH solution, no proteins exceed the author's so-called limiting proteins. These facts seem to prove the author's opinion concerning the constitution of the proteins deserve careful attention.

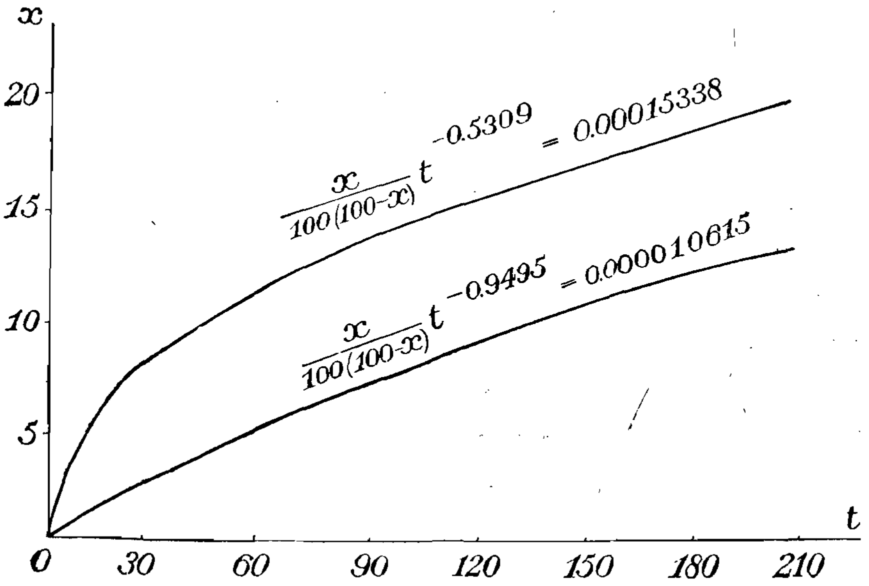
The values of k' at the intersections of the 3 straight lines were 0.5309 and 0.9495 which approximate 0.5 and 1.0. If it is 0.5, the equation take on the form of Schütz law, and if 1.0, the equation becomes like the form of the bimolecular reaction. Many investigators have already proved the correctness of Schütz law and of the bimolecular equation. Thus it seems that the investigators limited their results to a specific protein or the author's limiting proteins.

Fig. 2.



The 10% NaCl solution soluble protein
The hordein
The 0.2% NaOH solution soluble protein
log k=-2.5822 k'-2.44333
log k=-2.0709 k'-3.00966
0.5309
-3.81421
log k=-2.7705 k'-2.34335
0.9495
-4.97407
log k
k'
-2.0
-3.0
-4.0
-5.0
0
0.5
1.0

Fig. 3.



x/(100(100-x)) t^-0.5309 = 0.00015338
x/(100(100-x)) t^-0.9495 = 0.000010615
x
t
20
15
10
5
0
30
60
90
120
150
180
210

Therefore, the author's limiting proteins had to resemble, at least on the relation to the action of enzyme, the typical and the representative proteins investigated up to recent days, To expect a general constitution of the two kinds of proteins seems to be most proper.

4. THE STARCHES.

Many investigations concerning the starches of brewing barley carried out by such authors as Lintner, Wenglein, Ewers, Schubert, Schwarcz, Kastscha, Ling, Ling and Nanji and Harper have been mainly connected with methods to determine quickly the starch content of the barley granules. Reichard[55] studied the relations between the starch content and the extract. Vine[56] stated that the hardness of barley grain was proportional to the starch content of it. *Daish*[57] *studied the starch of barley grain changed to glucose through* soluble starch, dextrin and maltose by the process of malting. However, no studies have been carried out on barley starches according to the species. T. Tadokoro *et. al.*[58] have made precise investigations on the differences of the starches of glutinous and common rices.

The starches for the investigations were separated from the residue of protein preparation.

The residue was treated with 0.2 % NaOH solution, the supernatant solution being changed every day. Thus the Millon reaction to protein was completely removed and the residue was washed till the washing water gave no reaction with phenolphthalein. The pure white starch was filtered through a silk mesh. The starch thus separated was washed several times with distilled water. Finally the starch was treated with alcohol and ether. The air-dried starch was powdered by means of an agate mortar. The water and ash content of the starch was estimated with the following results.

TABLE XXXI.

The water and ash content of starch.

	1923		1924		1925	
	Water	Ash (water free)	Water	Ash (water free)	Water	A h (water free)
Chevalier	14.317	0.033	14.147	0.198	13.831	0.186
Golden Melon	12.679	0.077	14.707	0.138	13.415	0.165
Hokudai No. 1	12.813	0.076	16.838	0.235	13.588	0.114

A. The viscosity of starch solution.

Twenty-five-hundredths g, one half g and one g (calculated as water free) respectively of starch were suspended in 40 cc. of water. The mixture were heated on a boiling water bath for exactly 10 minutes with occasional stirrings. After the heating, the solution was poured into a measuring flask of 50 cc. and distilled water was added to the mark. The solution was cooled for 1 hour in tap water. The viscosity of the solution was measured by means of Ostwald's viscosimeter at 15° C. The following figures are the specific viscosities calculated taking the viscosity of water as 1 as the basis.

TABLE XXXII.

The viscosity of starch solution at 15° C.

	1923			1924			1925		
	0.5%	1.0%	2.0%	0.5%	1.0%	2.0%	0.5%	1.0%	2.0%
Chevalier	1.155	1.395	3.123	1.147	1.490	3.105	1.147	1.356	2.035
Golden Melon	1.130	1.328	2.137	1.098	1.344	1.716	1.142	1.219	1.674
Hokudai No. 1	1.095	1.265	1.967	1.081	1.242	1.574	1.109	1.195	1.614

According to the table, it can be seen that the specific viscosisty of the Chevalier starch solution was the greatest, that of the Golden Melon intermediate, and that of the Hokudai No. 1 was the smallest.

To find the mathematical relation between the viscosities and the concentration of the starch solutions, the author applied interpolation. Thus he calculated the functions between the specific viscosities η and the concentrations c. Also the mean values of the functions when c was 0 to 2 were calculated, which seemed to represent more clearly the differences of viscosities of the 3 kinds of starches.

TABLE XXXIII.

The function between η and c, and the mean value of the function when c was 0 to 2.

		Function	Mean value of function (c=0–2)
1923	Chevalier	$\eta=1+0.3905\ c-0.3265\ c^2+0.331\ c^3$	1.617
	Golden Melon	$\eta=1+0.2268\ c+0.031\ c^2+0.0696\ c^3$	1.407
	Hokudai No. 1	$\eta=1+0.1378\ c+0.0815\ c^2+0.0456\ c^3$	1.338
1924	Chevalier	$\eta=1+0.3348\ c-0.2285\ c^2+0.2936\ c^3$	1.617
	Golden Melon	$\eta=1-0.046\ c+0.578\ c^2-0.188\ c^3$	1.349
	Hokudai No. 1	$\eta=1+0.0436\ c+0.275\ c^2-0.076\ c^3$	1.257
1925	Chevalier	$\eta=1+0.2445\ c+0.0865\ c^2+0.0250\ c^3$	1.410
	Golden Melon	$\eta=1+0.4316\ c-0.3780\ c^2+0.1653\ c^3$	1.260
	Hokudai No. 1	$\eta=1+0.2936\ c-0.2040\ c^2+0.1053\ c^3$	1.232

B. The saponification value.

Rosenthaler[59] estimated the saponification values of many starches and stated that this represented the saponification of amylopectin, the ester of phosphoric acid. Therefore, the high saponification value of a starch indicates that if the constitution of amylopectin was the same the amylopectin content is high or if the amylopectin content was the same the constitution of amylopectin is different. The saponification value seems to denote that there are some differences in the constitution of starch. One g of starch was heated for 1 hour with 20 g of ethyl alcohol and 5 cc. of 1/10 normal alcoholic KOH solution in connection with a reflux condensor in a water bath. Thereupon the unexpended KOH was titrated with 1/10 normal HCl solution to a permanently colorless solution. The figures of the table are the mg of expended KOH to 1 g of starch.

TABLE XXXIV.

The saponification value of starch.

	1923	1924	1925
Chevalier	2.945	3.085	3.085
Golden Melon	2.665	2.665	2.805
Hokudai No. 1	3.085	4.348	4.488

The saponification value of the Hokudai No. 1 starch was the greatest, that of the Chevalier intermediate, and that of the Golden Melon was the smallest.

C. The adsorption of iodine by starch.

To 0.5 g of starch were added 20 cc. of iodine potassium iodide solution of various concentrations, such as ca. 1/10, 1/25, 1/50, 1/75, 1/100 and 1/200 normal. The mixture was shaken for 30 minutes on a shaking machine. After 30 minutes' standing of the mixture, it was centrifuged for 5 minutes. A given quantity of the supernatant solution was taken and the solution was titrated with sodium thiosulphate solution. One cc. of the solution was equivalent to 0.001458 g of iodine. The following figures are the means of 3 determinations.

From the figures the two constants k and $1/n$ of Freundlich's adsorption isotherm $\frac{x}{m}=k\,(a-x)^{\frac{1}{n}}$ were calculated by means of the method of least squares.

TABLE XXXV.

The adsorption of iodine.

a=quantities of iodine contained in 20 cc. of iodine solution (g).
x=quantities of iodine adsorbed (g).
m=0.5 g.

a	$a-x$	x	x/m	log $a-x$	log x/m
1924, Chevalier starch					
0.01239	0.00029	0.01210	0.02420	$\bar{4}$.4623980	$\bar{2}$.3838154
0.02479	0.00286	0.02193	0.04386	$\bar{3}$.4563660	$\bar{2}$.6420686
0.03305	0.00598	0.02707	0.05414	$\bar{3}$.7767012	$\bar{2}$.7335183
0.04957	0.01572	0.03385	0.06770	$\bar{2}$.1964525	$\bar{2}$.8305887
0.09914	0.04024	0.05872	0.11744	$\bar{2}$.6046589	$\bar{1}$.0698160
0.24786	0.14434	0.10352	0.20704	$\bar{1}$.1593867	$\bar{1}$.3160543
1924, Golden Melon starch					
0.01239	0.00035	0.01204	0.02408	$\bar{4}$.5440680	$\bar{2}$.3816565
0.02479	0.00286	0.02193	0.04386	$\bar{3}$.4563660	$\bar{2}$.6420686
0.03305	0.00636	0.02669	0.05338	$\bar{3}$.8034571	$\bar{2}$.7273786
0.04957	0.01482	0.03475	0.06950	$\bar{2}$.1708482	$\bar{2}$.8419848
0.09914	0.03624	0.06290	0.12580	$\bar{2}$.5591882	$\bar{1}$.0996806
0.24786	0.11722	0.13064	0.26128	$\bar{1}$.0690017	$\bar{1}$.4171062

1924, Hokudai No. 1 starch					
0.01239	0.00035	0.01224	0.02408	$\bar{4}.5440680$	$\bar{2}.3816565$
0.02479	0.00268	0.02211	0.04422	$\bar{3}.4281348$	$\bar{2}.6456187$
0.03305	0.00636	0.02669	0.05338	$\bar{3}.8034571$	$\bar{2}.7273786$
0.04957	0.01539	0.03418	0.06836	$\bar{2}.1872386$	$\bar{2}.8348021$
0.09914	0.04033	0.05881	0.11762	$\bar{2}.6056282$	$\bar{1}.0704812$
0.24786	0.15090	0.14696	0.29392	$\bar{1}.1786892$	$\bar{1}.4682291$
1925, Chevalier starch					
0.01239	0.00029	0.01210	0.02420	$\bar{4}.4623980$	$\bar{2}.3838154$
0.02479	0.00256	0.02223	0.04446	$\bar{3}.4082400$	$\bar{2}.6479695$
0.03305	0.00604	0.02701	0.05402	$\bar{3}.7810369$	$\bar{2}.7325546$
0.04957	0.01662	0.03295	0.06590	$\bar{2}.2206310$	$\bar{2}.8188854$
0.09914	0.03820	0.06094	0.12188	$\bar{2}.5820634$	$\bar{1}.0859324$
0.24786	0.14497	0.10289	0.20578	$\bar{1}.1612781$	$\bar{1}.3134032$
1925, Golden Melon starch					
0.01239	0.00044	0.01205	0.02410	$\bar{4}.6484527$	$\bar{2}.3280170$
0.02479	0.00256	0.02223	0.04446	$\bar{3}.4082400$	$\bar{2}.6479695$
0.03305	0.00619	0.02686	0.05372	$\bar{3}.7916906$	$\bar{2}.7301360$
0.04957	0.01443	0.03516	0.07032	$\bar{2}.1592663$	$\bar{2}.8470789$
0.09914	0.03776	0.06138	0.12276	$\bar{2}.5770320$	$\bar{1}.0890569$
0.24786	0.14632	0.10154	0.20308	$\bar{1}.1653037$	$\bar{1}.3076672$
1925, Hokudai No. 1					
0.01239	0.00023	0.01216	0.02432	$\bar{4}.3617278$	$\bar{2}.3859636$
0.02479	0.00204	0.02275	0.04550	$\bar{3}.3096302$	$\bar{2}.6580114$
0.03305	0.00525	0.02780	0.05560	$\bar{3}.7201593$	$\bar{2}.7450748$
0.04957	0.01335	0.03622	0.07244	$\bar{3}.1254813$	$\bar{2}.8599784$
0.09914	0.03747	0.06167	0.12334	$\bar{2}.5736837$	$\bar{1}.0911039$
0.24786	0.14624	0.10172	0.20344	$\bar{1}.1650662$	$\bar{1}.3084363$

Values of k and $1/m$ of Freundlich's formula.

Concentration	1924				1925			
	of iodine high		low		high		low	
	$1/n$	k	$1/n$	k	$1/n$	k	$1/n$	k
Chevalier	0.25968	0.20124	0.50065	0.55754	0.25056	0.19064	0.51330	0.57984
Golden Melon	0.28006	0.23233	0.63945	1.03520	0.33984	0.30738	0.46805	0.52564
Hokudai No. 1	0.27459	0.21696	0.64218	0.97013	0.26686	0.22995	0.42807	0.47494

When the concentration of iodine was low, that is when the quantities of iodine in 20 cc. of the solution were 0.01239–0.04957 g, both $1/n$ and k were the greatest in the Golden Melon starch, intermediate in the Hokudai No. 1 starch, the smallest in the Chevalier starch. That is, the tendency and the capacity of the Golden Melon starch to adsorb iodine was the greatest, and those of the Chevalier starch was the smallest. But when the concentration was high, or the quantities of iodine in 20 cc. of the solution were 0.04957–0.24876 g, there was no difference according to the species.

D. The acetylation of starch.

The acetylation of an organic substance seems to give some idea concerning its constitution. The author intending to discover something of its constitution, carried out the acetylation of starch according to Tadokoro's method. Five g of starch were mixed with 40 g of acetic anhydride and 0.5 g of $ZnCl_2$ and heated gently for 2 hours on a sand bath with a reflux condensor. When all the combined starch became a transparent, dark brown solution, it was poured into water and acetyl starch was precipitated. The precipitate was washed many times with water untill the water had no reaction to acetic acid, the precipitate was washed with alcohol and ether, and dried for 8 hours at 100° C. The dried acetyl starch was then stored in a sulphuric acid desiccator.

The acetyl group of acetyl starch was determined by Wenzel's method[60], the specific rotatory power of acetyl starch (0.2 g of material dissolved in 15 cc. of pyridine) was measured by Goeltz's polariscope after 5 hours at 25° C. and the melting point of acetyl starch was determined by means of Thiele's apparatus[61]. The necessary corrections were made.

TABLE XXXVI.

The acetyl group, specific rotatory power and melting point of acetyl starch.

Acetyl group			
	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
1923	49.064	48.042	46.767
1924	49.727	48.406	47.738
1925	50.049	49.727	49.395

	Specific rotatory power (+)		
1923	131.62	133.64	138.81
1924	137.25	138.75	140.25
1925	136.50	137.25	138.00
	Melting point (corrected)		
1923	151	154	160
1924	156	162	168
1925	155	160	166

The content of acetyl group was the greatest in the Chevalier acetyl starch, intermediate in the Golden Melon acetyl starch and the smallest in the Hokudai No. 1 acetyl starch. The specific rotatory power and the melting point of acetyl starch were just the contrary.

In 1927, E. Peiser[62] by the study of chlorine substitution of acetyl starch reported that the aldehyde group of starch molecule which is situated in its middle was combined more weakly than the others and the alcohol group neighbouring that aldehyde group was in combination instead of free state. E. Peiser also reported that the aldehyde group and the neighbouring alcohol group parted easily from their acetyl group and easily took chlorine. The author carried out the chlorine substitution according to E. Peiser. Four g of acetyl starch were suspended in 60 cc. of dry toluol, to the mixture were added 6.5 g of phosphorouspentachloride. The mixture was heated in an oil bath for 1.5 hours at 105° C. The colorless solution was poured into water while still hot. Thereupon, the reaction substance was precipitated and the precipitate was washed several times with water, then washed with alcohol several times. It was dried at 100° C. for 3 hours and stored in a sulphuric acid desiccator. The chlorine content of the substance was measured by Koranyi and Ruszuyak's micro-method[63]. The results are the means of 3 determinations.

TABLE XXXVII.

The chlorine content of chlorinated acetyl starch.

	Chevalier	Golden Melon	Hokudai No. 1
1924	0.368%	0.269%	0.247%

By the table it is seen that the quantity of chlorine substituted in the chlorine substitution of acetyl starch was the greatest in the

Chevalier acetyl starch, intermediate in the Golden Melon **acetyl starch** and the smallest in the Hokudai No. 1 acetyl starch.

E. Discussion.

The viscosity of a colloid changes proportionately to the magnitude and the dispersion degree. The maximum viscosity was observed in the Chevalier starch solution, intermediate in the Golden Melon starch solution, and the minimum viscosity in the Hokudai No. 1 starch solution. The content of acetyl group of acetyl starch also had the same tendency with the viscosity. From the two facts here mentioned, it can be deduced that the content of OH group in the Chevalier starch is the greatest, intermediate in the Golden Melon starch and the smallest in the Hokudai No. 1 starch. As all starches are considered to be built up from glucose, the difference of OH group content seems to express the difference of the magnitude of starch molecule.

In acetylation the content of acetyl group and the quantity of chlorine substituted seems to indicate the magnitude of the acetyl starch molecule. Therefore, it is possible to say that the molecule of the Chevalier acetyl starch is the smallest, the Golden Melon acetyl starch molecule intermediate, and the Hokudai No. 1 acetyl starch molecule the greatest. If the specific rotatory power and the melting point of a substance decrease with the decrease of magnitude of the molecule, the experimental results agree very well with this assumption.

Therefore, it seems (1) that the molecular weight of the Chevalier starch is the greatest and also that the molecule is the most loosely composed of the 3 kinds of starches, (2) that the smallest and the hardest is the Hokudai No. 1 starch, and (3) that the Golden Melon starch is situated between these two in respect to the molecular weight and the mode of composition.

4. CONCLUSIONS.

1. The general analysis of barley grain was carried out. The total nitrogen and the protein nitrogen were the most abundant in Chevalier, medium in Hokudai No. 1 and the smallest in Golden Melon.

2. The fats, the proteins and the starches were separated and purified.

3. The fats of Golden Melon always have the smallest saponi-

fication value, iodine value, Reichert-Meissl value and soluble acid. But the refractive index was the largest.

4. The distribution of the 4 kinds of nitrogen, that is the water-soluble, the 10 % NaCl-solution-soluble, the 70 % alcohol-solution-soluble and the 0.2 % NaOH-solution-soluble nitrogen, was determined.

5. The ash content of the proteins increases in the order, hordein, 10 % NaCl-solution-soluble-protein and the 0.2 % NaOH-solution-soluble-protein. As for the species of the barley, Golden Melon has the minimum ash content, Chevalier medium, and Hokudai No. 1 the maximum.

6. The author carried out (a) the elementary analysis of the proteins, (b) the determination of the amount of free amino nitrogen of the proteins, (c) the hydrolysis of the proteins according to Van Slyke, (d) the determination of the changes of the turbidity and the surface tension of the protein alkali solution when titrated with HCl, (e) the specific rotatory power of the proteins in an alkaline solution, (f) the determination of the refractive index of the protein alkali solutions, (g) the determination of the combining power of proteins with alkali and (h) the conductometric titration of protein alkali solution with HCl.

7. The decomposition of proteins by enzymes seems to follow the equation

$$k=\frac{1}{t^{k'}}\cdot\frac{x}{a\,(a-x)}\,.$$

8. The pH value of the iso-electric point of the 10 % NaCl-solution-soluble-protein decreases in the order Golden Melon, Chevalier and Hokudai No. 1, that of the hordein decreases Chevalier, Hokudai No. 1 and Golden Melon, while that of the 0.2 % NaOH-solution-soluble-protein decreases Chevalier, Golden Melon and Hokudai No. 1.

9. The pH values of the iso-electric points and the values of k of the above equation increases in the following order.

The 10 % NaCl solution soluble protein	Chevalier, Golden Melon
The hordein	Golden Melon, Hokudai No. 1, Chevalier
The 0.2 % NaOH solution soluble protein	Hokudai No. 1, Golden Melon, Chevalier

Therefore, it can be said that the more complex the structure of

the protein, the more easily decomposed it is by the action of an enzyme.

10. The viscosities of the starch solutions, the saponification values of the starches, the adsorptive power of the starches using iodine solutions, the acetylation of the starches and the chlorination of the acetyl starches were carried out.

11. It seems (a) that the molecular weight of the Chevalier starch is the greatest and also that its molecule is the most loosely composed of the 3 kinds of starches, (b) that the smallest and the hardest is the Hokudai No. 1 starch molecule, and (c) that the Golden Melon starch is situated between these two in respect to the molecular weight and the mode of composition.

LITERATURES.

(1) Beureau of Agric. and Forest. Japan:—The Statistics of the Beureau of Agric. and Forest., **1**, 10-11, March, 1926.

(2) Beureau of Agric. and Com., Japan:—The Statistics of the Beureau of Agric. and Com., **35**, March, 1920; **36**, March, 1921; **39**, March. 1924; **40**, March, 1925. Beureau of Com. and Ind., Japan:—The Statistics of the Beureau of Com. and Ind., **1**, 164, March, 1926.

(3) Dept. of Provisions, Beureau of Agric. and Com., Japan:—Materials for the Investigation of Provision, No. 4, Investigations on use and consumption of rice and barley, 12, 13, Sept., 1925.

(4) E. Abderhalden:—Biochemisches Handlexikon, Bd. III, 56, 1911.

(5) J. Sedlmeyer:—Z. ges. Brauw., 1912, 191-193; by Chem. Abstr., **16**, 2956-2957, 1922.

(6) Official and Tentative Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 2nd ed. 239-251, 1921.

(7) R. Wahl:—Amer. Brew. Rev., June, 1, 1907; by Chem. Abstr., **1**, 2810, 1907.

(8) C. Wenglein:—Z. Ges. Brauw., **30**, 157-160; by Chem. Abstr., **3**, 939, 1909.

(9) A. Cluss:—Wochschr. Brauw., **26**, 81-86, 97-104, 117-120; by Chem. Abstr., **3**. 1437. 1909.

(10) A. Le Clerc and R. Wahl:—U. S. Dept. Agr. Bur., Bull., **124**, 7-74; by Chem. Abstr., **3**, 1570, 1909.

(11) O. Wenglein:—Z. Ges. Brauw., **31**, 257-261; by Chem. Abstr., **3**, 2608, 1909.

(12) Th. B. Osborne:—J. Amer. Chem. Soc., **17**, 539-567, 1895.

(13) Th. B. Osborne and S. H. Clapp:—Amer. J. Physiol., **19**, 117-124, 1907; by Chem. Abstr., **1**, 1869, 1907.

(14) A. Kleinschmidt:—Z. Physiol. Chem., **54**, 110-118, 1907.

(15) W. Rommel:—Wochschr. Brauw., **26**, 357-358; by Chem. Abstr., **4**, 638, 1910.

(16) E. Grabner:—J. Landwirt., **57**, 321-350; by Chem. Abstr., **4**, 1218, 1910.

(17) W. Kraft:—Z. Ges. Brauw., **33**, 193-195, 205-207; by Chem. Abstr., **5**, 756, 1911.

(18) L. Lindet and L. Amann:—Compt. rend., **145**, 253-255, 1907; J. Chem. Soc., **92**, 1, 1095, 1907.

(19) C. Wenglein:—Z. Ges. Brauw., **35**, 65-67, 80-83; by Chem. Abstr., **7**, 2087, 1913.

(20) L. Adler:—Z. Ges. Brauw., **37**, 105-108, 117-121, 129-133; by Chem. Abstr., **8**, 2025, 1914.
(21) H. Leberle and H. Lüers:—Z. Ges. Brauw., **37**, 321-324; by Chem, Abstr., **8**, 2919, 1914.
(22) F. Koritschoner:—Brau.-Malzind., **15**, 282-284; by Chem. Abstr., **8**, 3483, 1914.
(23) H. Schjerning:—Compt. rend. trav. lab. Carlsberg, **11**, 45-105, 1914; by Chem. Abstr., **9**, 689, 1915.
(24) H. Schjerning and J. Hempel:—Ibid., **11**, 338-378, 1917; by Chem. Abstr., **11**, 3373, 1917.
(25) H. C. Eckstein and H. S. Grindley:—J. Biol. Chem., **37**, 373-376, 1919.
(26) C. O. Johns and A. J. Finks:—J. Biol. Chem., **38**, 63-66, 1919.
(27) Th. B. Osborne and L. B. Mendel:—J. Biol. Chem., **41**, 275-295, 1920.
(28) H. F. E. Hulton:—J. Inst. Brewing, 1922, 33-142; by Chem. Abstr., **16**, 1482, 1922.
(29) Th. B. Osborne and L. B. Mendel:—Carnegie Inst. Washington Year Book, **19** 389-401, 1920; by Chem. Abstr., **16**, 4255, 1922.
(30) H. Lüers and M. Landaner:—Biochem. Z., **133**, 598-602, 1922.
(31) W. Windisch, W. Dietrich and A. Mehlitz:—Wochschr. Brauw., **40**, 1-3, 7-8, 13-15, 19-21, 25-27, 31-33, 1923.
(32) G. Consolani:—Coltivatore **70**, 430-432, 464-465, 1924; by Chem. Abstr., **18**, 2578, 1925.
(33) W. F. Hoffman and R. A. Gortner:—Colloid Symposium Monograph, Vol. II, 209-368, 1925.
(34) E. Takahashi and K. Shirahama:—J. Agric. Chem. Soc. Japan, **2**, 470-485, 1926.
(35) J. Loeb:—Proteins and the Theory of Colloidal Behaviour, 1922.
(36) Wo. Pauli:—Kolloidchemie der Eiweißkörper. I. Hälfte, 1920.
(37) T. B. Robertson:—Die physikalische Chemie der Proteine, 1912.
(38) T. Tadokoro, Y. Nakamura and S. Watanabe:—J. Coll. Agric., Hokkaido Imp. Univ., **14**, 129-169, 1925, Ibid., **16**, 73-89, 1926.
(39) Ssadikow and Zelensky:—Biochem. Z., **136**, 241, 1923, **147**, 30, 1924.
(40) K. Shibata:—Acta Phytochimica **2**, No. 2.
(41) O. Herzog:—Z. physiol. Chem., **134**, 299, 1924.
(42) E. Abderhalden:—Ibid., **139**, 196, 1924.
(43) Van Slyke:—J. Biol. Chem., **10**, 15-85, 1911-12.
(44) Van Slyke:—Ibid., **22**, 281, 1915.
(45) Kaufmann:—Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution, 238, 1920.
(46) I. M. Kolthoff:—Konduktometrische Titrationen, 1923,
(47) Waldschmidt-Leitz:—Koll. Z., **40**, 295-300, 1926.
(48) S. P. L. Sörensen:—J. Chem. Soc., 1926, 2995-3009.
(49) Ssadikow:—Biochem. Z., **179**, 326-331, 1926.
(50) J. H. Northrup:—J. Gen. Physiol., **4**, 487-509, 1922; by Chem. Abstr., **16**, 2520-2521, 1922.
Naturwissenschaften, **11**, 713-719, 1923; by Chem. Abstr., **17**, 3678, 1923.
J. Gen. Physiol., **6**, 239-243, 1924; by Chem. Abstr., **18**, 844, 1924.
Ibid., **6**, 417-428, 439-452, 1924; by Chem. Abstr., **18**, 2532, 1924.
(51) P. Rona and H. Kleinmann:—Biochem. Z., **140**, 461-478; **150**, 444; **155**, 34-53, 1925; **159**, 146-174, 1925; **169**, 320-343, 1926; **177**, 89-106, 1926.

(52) A. C. Anderson:—Biochem. Z., **70**, 344-367, 1915; by Chem. Abstr., **9**, 2908, 1915.

(53) Clark:—The Determination of Hydrogen Ions, 1922.

(54) A. Hiller and D. D. Van Slyke:—J. Biol. Chem., **53**, 253, 1922.

(55) Reichard:—Z. ges. Brauw., **31**, 345-348, 357-360; by Chem. Abstr., **3**, 2603, 1909.

(56) H. C. A. Vine:—J. Inst. Brewing, **19**, 413-448; by Chem. Abstr., **8**, 983, 1914.

(57) A. J. Daish:—Biochem. J., **10**, 56-75, 1916; by Chem. Abstr., **10**, 1878, 1916.

(58) T. Tadokoro and S. Sato:—J. Coll. Agric., Hokkaido Imp. Univ., **13**, 1-65, 1923. T. Tadokoro:—Ibid., **16**, 91-123, 1926.

(59) Rosenthaler:—Pharm. Zentrlhalle, **66**, 631, 1925; by Chem. Abstr., **20**, 307, 1926.

(60) Meyer:—Lehrbuch d. organisch-chemische Methodik, **1**, 3658, 1922.

(61) Lasser-Cohn:—Arbeitsmethoden f. organisch-chemische Laboratorien, Allgem. Teil, 255, 1923.

(62) E. Peiser:—Z. physiol. Chem., **167**, 88-90, 1927.

(63) T. Takahata:—Biochemische Analyse, 388-390, 1927.

Arbeiten aus dem Institut für Gerberei-Wissenschaft IV. Mitteilung

Prof. Dr. **G. Grasser** u. Dr. **Nakanishi**

1. Die Gerbwirkung alkoholischer Gerbstofflösungen

Die Theorie des Ladungsausgleiches,[1] nach welcher für das Zustandekommen des Leders die Ionen H und OH unerlässlich sind, scheint durch die Versuche der wasserfreien, alkoholischen Gerbung mit pflanzlichen Gerbstoffen ihre Bestätigung zu finden[2]; es konnte bei diesen Versuchen festgestellt werden, dass z.B. vom Quebrachogerbstoff nur 1.1 % irreversibel an Hautpulver gebunden wurden, während derselbe Versuch bei Anwendung von Wasser einen Wert von 50,3 % ergab.

In weiterer Verfolgung dieses Verhaltens alkoholischer Gerbstofflösungen konnte festgestellt werden[3], dass Formaldehyd in alkoholischer Lösung auf Gelatine keine nachweisbare Gerbwirkung auszuüben im Stande ist; eine deutliche Gerbwirkung konnte dagegen auf dieselbe Weise durch Chinon erreicht werden. Wurde an Stelle der Gelatine mit Alkohol entwässerte Blösse für diese Versuche herangezogen, so konnte aber bei Formaldehyd und Chinon eine deutliche Gerbwirkung festgestellt werden und scheint dieses Vsrhalten der Gerbstoffe in alkoholischer Lösung sich daraus zu erklären, dass bereits Spuren vorhandenen Wassers für die Gerbung der Blösse genügen.

In der vorliegenden Untersuchung sollten nun ausser Formaldehyd und Chinon noch andere Gerbstoffe herangezogen werden und es wurden Galläpfeltannin, fester Quebrachoextrakt, fester Eichenholzextrakt, Formaldehyd und Neradol ND in alkoholischer Lösung angewandt. Die gerbende Wirkung dieser Lösungen gegenüber trockenen Gelatinefolien wurde einerseits durch Ermittlung des Schmelzpunktes, andererseits durch Quellversuche in verdünnter Säure und Natronlauge festgestellt. Letztgenannte Methode stützt sich auf die Ermittlung der Gerbgeschwindigkeit und Gerbintensität.[4]

1) Procter u. Wilson: J. A. C. S. 109, 1327 (1916).
2) Chambard u. Mezey: J. S. L. T. C. 9, 57 (1925).
3) Grasser: J. Colleg Agric. Hokk. Imp. Univ. Vol. XX, Pt. 2 S. 49.
4) Grasser: Collegium 609, 1 (1921).

[Jour. Agr. Facul., Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. 23, Pt. III, April, 1929]

Bezüglich der zu diesen Versuchen herangezogenen Gerbstoffen sei erwähnt, dass als pflanzliche Gerbstoffe nur trockene Extrakte bezw. Tannin in Verwendung kamen; es wurden je 5 g Extrakt in 50 ccm Aethylalkohol gelöst; vom Chinon und Neradol ND in Pulver wurde dieselbe Menge angewandt. Formaldehyd wurde in der Menge von 3 ccm der 40 % igen Lösung benutzt.

Die Versuche wurden derart durchgeführt, dass je 0,5 g trockene Gelatinefolien in 60 ccm der genannten Gerbstofflösungen drei Tage lang belassen und hernach abtropfen gelassen wurden. Bei der einen Versuchsreihe wurden die gegerbten Gelatinefolien in einer mit Wasser beschickten Eprouvette, die in ein Wasserbad getaucht war, der Schmelzpunkts-Bestimmung unterworfen. Bei der anderen Versuchsreihe wurde je die Hälfte der gegerbten Gelatinefolie in 20 ccm n/10 NaOH 24 Stunden lang zur Quellung belassen, hernach in Filterpapier durch leichtes Pressen oberflächlich getrocknet und schliesslich gewogen. Die Resultate dieser Untersuchung zeigt Tabelle I. Man ersieht

TABELLE I

Gerbendes Mittel	Schmelzpunkt der behandelt. Gelatine	Gewicht nacht der Quellung mit n/10—HCl	n/10—NaOH
Formaldehyd	94,5° C	4,072 g	4,138 g
Chinon	41° C	4,652 g	5,818 g
Neradol ND	34° C	4,584 g	5,443 g
Quebrachoextr.	37° C	4,542 g	5,550 g
Eichenholzextr.	37° C	4,981 g	5,570 g
Galläpfeltannin	36° C	4,522 g	5.518 g

daraus, dass der ursprüngliche Schmelzpunkt der Gelatine (ca. 35° C) von den pflanzlichen Gerbstoffen kaum beeinflusst wird, d.h. die gerbende Wirkung dieser Gerbstoffe in alkoholischer Lösung ist eine ganz mässige. Auch Neradol ND vermag in alkoholischer Lösung seine sonst so starke Gerbwirkung nicht zur Geltung zu bringen. Chinon weist dagegen immerhin eine schwache Gerbwirkung auf, die sich durch eine entsprechende Erhöhung des Schmelzpunktes zu erkennen gibt. Formaldehyd zeigt einen deutlichen Einfluss auf die Gelatine, was sich daraus erklärt, dass er in wässeriger Lösung vorliegt, dass also diese geringen Wassermengen der Formaldehydlösung bereits genügen, um den Schmelzpunkt der Gelatine hinaufzusetzen. Die in der oben genannten Arbeit festgestellte nicht echte Gerbwirkung des Formaldehyds auf Gelatine bezieht sich auf deren Hydrolyse; formal-

dehydgares Leder ist nun nicht hydrolysenbeständig, da es bei Siedetemperatur des Wassers in Hautsubstanz und Formaldehyd zerfällt. Dieser Zerfall tritt natürlich bei Gelatine sofort, bei Blösse nur allmählich ein. Es kann also die tatsächlich vorhandene Gerbwirkung des Formaldehyds gegenüber Gelatine nur in der hier ermittelten Schmelzpunktserhöhung festgestellt werden.

Die Quellversuche mit n/10 HCl und n/10 NaOH ergaben ähnliche Resultate; auch hier trat bei Formaldehyd eine bedeutend geringere Quellung ein, als bei allen anderen untersuchten Gerbstoffen; besonders die alkalische Quellung ergab hier sehr merkliche Unterschiede. Es hat also Formaldehyd auch in alkoholischer Lösung auf die Gelatine insofern gerbend gewirkt, als eine volle Quellwirkung der Säure und des Alkalis verhindert wurde.

Um zu beweisen, dass bei diesen Gerbversuchen tatsächlich das fehlende Wasser die Ursache der verminderten Gerbwirkung war, wurde noch eine weitere Versuchsreihe derart angestellt, dass je 0,5 g Gelatinefolie 24 Stunden lang in Wasser quellen gelassen und diese nun wie oben drei Tage lang in die alkoholischen Gerbstofflösungen gelegt wurden. Die derart gegerbten Folien wurden nun wieder einerseits auf ihren Schmelzpunkt, andererseits auf ihre Quellfähigkeit in n/10 HCl und n/10 NaOH untersucht. Die Tabelle II gibt Auskunft über diese Resultate.

Tabelle II

Gerbendes Mittel	Schmelzpunkt der behandelt. Gelatine	Gewicht nach der Quellung mit	
		n/10—HCl	n/10—NaOH
Formaldehyd	Schmilzt nicht	1,202 g	1,244 g
Chinon	„ „	1,288 g	1,776 g
Neradol ND	30° C	4,454 g	5,340 g
Quebrachoextr.	33° C	4,718 g	5,237 g
Eichenholzextr.	32° C	4,960 g	4,697 g
Galläpfeltannin	34° C	4,433 g	5,442 g

Diese Versuchsreihe gibt im allgemeinen dasselbe Bild, wie die vorausgehende. Die kleine Wassermenge, die als Quellungswasser von der Gelatine aufgenommen worden war, hat zwar bei dem stark gerbenden Formaldehyd bewirkt, dass eine solche Gerbwirkung erzielt worden war und dass die gegerbte Gelatine bei 100° C, selbst nach fünf Minuten langem Kochen, nicht zum Schmelzen gebracht werden konnte. Diese formaldehydgaren Gelatinefolien der sauren und alkali-

schen Quellung unterworfen, ergaben hier auffallend niedere Werte, welche abermals bewiesen, dass die starke Gerbwirkung des Formaldehyds bezw. Chinons bereits bei *wasserhältiger* Gelatine ohne weitere Gegenwart von Wasser zur Geltung kommt. Dasselbe konnte vom Verfasser übrigens bereits früher bei der Blösse festgestellt werden.

Die pflanzlichen Gerbstoffe verhielten sich dagegen wieder ähnlich, wie bei der ersten Versuchsreihe bereits festgestellt worden ist; die verhältnismässig geringere Gerbgeschwindigkeit derselben hatte zur Folge, dass die kleine Wassermenge der Gelatine nicht hinreichte, um eine entsprechende Gerbwirkung auf die letztere zur Geltung zu bringen.

2. Beitrag zur Gerbwirkung komplexer Chromsalze

In einer früheren Veröffentlichung hat Verfasser[1] bereits über die Bildung komplexer Chromsalze beim Erhitzen der Lösungen des Chromsulfats berichtet und deren Rückverwandlung und ihre Beeinflussung durch Zusätze experimentell festgestellt. Es wurde dort hervorgehoben, dass Oxalsäure bezw. Natriumoxalat eine ganz besondere Beschleunigung dieser Reaktion hervorrufen und war es daher von Interesse, dieses stark wirkende Reduktionsmittel gegenüber Chromsäure näher zu prüfen. Nach der Gleichung[2]

$$Na_2Cr_2O_7 + 7\,H_2C_2O_4 \cdot 2\,H_2O = 2\,Na \cdot [(H_2O)_2Cr(C_2O_4)_2] + 17\,H_2O + 6\,CO_2$$

bildet sich bei der Einwirkung von Oxalsäure auf eine Bichromatlösung das komplexe Natrium-Dioxalato—Diaquochromiat. Seine Entstehung zeigt sich auch in der Aenderung der p_h und der Ausflockungszahl, wenn steigende Oxalat-Mengen einem Chromsalz zugefügt werden, z. B.[3]:

Chromsalz	Zusatz	p_h	Ausflockungszahl
$CrOHSO_4$	....	2,7	2,60
$CrOHSO_4$	1/4 mol Oxalat	3,6	1,75
$CrOHSO_4$	1/2 mol „	3,7	1,05
$CrOHSO_4$	1 mol „	4,7	0.90
$CrOHSO_4$	3 mol „	8,1	∞

Für die vorliegende Untersuchung wurde das Minimum an Oxalsäure festgestellt, das zur vollen Reduktion einer Kaliumbichromatlösung erforderlich ist. Diese Reduktion wurde in entsprechender

1) Grasser: J. College Agric. Agric. Hokk. Imp. Univ. Vol. XX Pt. 4, S. 229 (1928).

2) Werner: Ann. 406, 261, 1914.

3) Stiasny u. Szegö: Collegium 1926, 52.

Verdünnung unter Kochen derart erzielt, dass solange Oxalsäuremengen zur kochenden Flüssigkeit zugefügt wurden, bis keine CO_2-Entwicklung mehr auftrat bezw. bis keine Chromsäure durch Schwefelsäure + Wasserstoffsuperoxyd + Aether mehr nachweisbar war. Derart konnten für 10 g Kaliumbichromat 32,805 g Oxalsäure festgestellt werden; diese praktisch ermittelte Zahl entspricht der obigen Gleichung für die Ueberführung des Bichromats in das komplexe Chromsalz. Diese Reaktionsflüssigkeit nun zu 250 ccm Lösung aufgefüllt, stellt die Stammlösung für unsere weitere Untersuchung vor. Diese der Cr_2O_3-Bestimmung unterworfen, ergab einen Wert von 1,8984 g Cr_2O_3 für 100 ccm Stammlösung; mit n-NaOH und Phenolphthalein titriert, wurde ein Wert von 42 ccm n-NaOH für 100 ccm Stammlösung ermittelt.

Um die Gerbwirkung dieser Komplexsalzlösung näher zu erproben, wurde sie mit verschiedenen Mengen n-Na_2CO_3—Lösung basisch gemacht und diese Lösungen verschiedener Basizität auf Blösse zur Gerbwirkung gebracht. Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

Lösung A	: 25 ccm Stammlösung + 35 ccm H_2O	
Lösung B	: 25 ccm „ + 32 „ „	+ 3 ccm n-Na_2CO_3
Lösung C	: 25 ccm „ + 29 „ „	+ 6 ccm „
Lösung D	: 25 ccm „ + 26 „ „	+ 9 ccm „
Lösung E	: 25 ccm „ + 23 „ „	+ 12 ccm „
Lösung F	: 25 ccm „ + 20 „ „	+ 15 ccm „
Lösung G	: 25 ccm „ + 17 „ „	+ 18 ccm „

Diese sieben Lösungen auf ihre Acidität untersucht, gestattet die Basizität in Prozent (nach Schorlemmer) zu berechnen: Tabelle I zeigt die ermittelten Werte.

TABELLE I

10 ccm Lösung:	benötigen ccm n/10-NaOH	Basizität
A	14,6 ccm.	53,3 %
B	10,6 „	66,1 %
C	6,2 „	80,2 %
D	3,8 „	87,9 %
E	2,4 „	92,4 %
F	1,4 „	95,6 %
G	0,6 „	98,1 %

Die Gerbversuche wurden nun derart durchgeführt, dass je 50 ccm der Lösungen A bis G mit je 5 g gleichgrossen, dünnen Blössenstücken 30 Stunden lang unter zeitweisem Schütteln behaudelt wur-

den. Nach beendeter Gerbung wurden die Lederstückchen gewaschen, der *Kochprobe* unterworfen und die Flächenverminderung auf mm-Papier genau ermittelt; Tabelle II zeigt die Resultate dieser Untersuchung.

TABELLE II

Gerbversuch	Blössen — Fläche vor der Koch —	nach der — Probe	Verminderung
A	1800 mm²	630 mm²	65 %
B	1800 ,,	500 ,,	72,3 %
C	1800 ,,	520 ,,	71,2 %
D	1800 ,,	670 ,,	62,8 %
E	1800 ,,	600 ,,	66,7 %
F	1800 ,,	600 ,,	66,7 %
G	1800 ,,	600 ,,	66,7 %

Es ist daraus ersichtlich, dass alle untersuchten sieben Gerblösungen eine nur mässige Gerbwirkung aufweisen, indem die gegerbten Blössenstücke bei der Kochprobe eine starke Flächenreduktion aufweisen. Hiermit ist es bewiesen, dass die komplexen Chromsalze eine entsprechend geringere Gerbwirkung aufweisen.

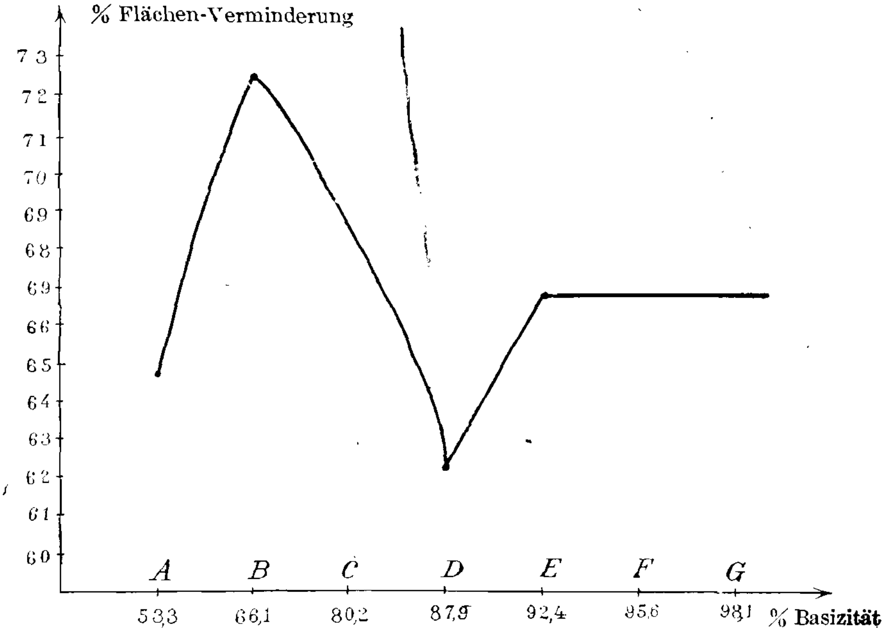
Aus dem Vergleiche der verschiedenen Basizitätszahlen ersieht man ferner, dass die Salze mit 66,1 % und 80,2 % Basizität die geringste, jene mit 53,3 %, 92,4 %, 95,6 % und 98,1 % Basizität eine mittlere Gerbwirkung aufweisen.

Eine weitere Versuchsreihe wurde derart angestellt, dass die wie oben beschriebenen Lösungen auf dieselbe Art, wie dort zum Gerben von Blössenstücken benutzt wurden. Nach beendeter Gerbung wurden die Lederstücke drei Stunden lang mit einer 2 % igen Na_2CO_3—Lösung behandelt, um eine eventuelle Neutralisation saurer Chromsalze zu bewirken. Die Kochprobe mit diesen Versuchsstücken ergaben aber ebenfalls Flächenverminderungen der Lederstücke von 60 bis 69 %, so dass also keine merkliche Besserung durch dieses Neutralisieren erzielt worden war.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, dass die Lösungen komplexer Chromsalze zwar gerbend wirken, die Gerbwirkung aber eine sehr milde ist, selbst wenn höchstbasische Salzlösungen zur Anwendung kommen. Es scheint bei diesen Chromsalzen die Basizität gar nicht jene Bedeutung zu haben, die ihr bei den gewöhnlich

gerbenden Chromsalzen zukommt und ist es daher für die praktische Gerbung ohne Belang, welche Basizität das zur Verwendung kommende komplexe Chromsalz aufweist. Diese komplexen Chromsalze dürften also in der Praxis nicht als Gerbsalze, wohl aber als äusserst milde Angerbmittel Bedeutung erlangen und vielleicht dazu berufen sein, den Pickel teilweise oder gänzlich zu ersetzen. Jedenfalls muss die eigentümliche Gerbwirkung dieser komplexen Chromsalze in der Qualität des Leders zum Ausdruck kommen und dürfte vor allem ein milder, glatter Narben die Folge dieser charakteristischen Gerbwirkung sein; letzteres gestattet uns den Schluss, dass solche komplexe Chromsalze ideale Vorgerbmittel für chromgare Feinleder, z.B. für Lamm und Chevreau vorstellen werden.

Diagramm I



3. Die alkalische Quellung und ihre Beeinflussung durch inerte Stoffe

In einer früheren Arbeit wurde bereits das Verhalten einiger Säuren gegenüber tierischer Haut (Blösse) untersucht und festgestellt, dass die Grösse der Quellung nicht von der Menge der adsor-

;en Säure, sondern von der adsorbierten Wassermenge abhängt. e Säurequellung wird durch Salze stark herabgedrückt, die adsor-;e Säure bleibt aber auch in diesem Falle dieselbe. Es konnte m Mittel für 2 g Blösse eine adsorbierte Salzsäuremenge festgestellt verden, die 1,15 ccm n-HCl entspricht.

Eine Entquellung durch Salzzusätze wurde in allen Fällen erreicht ınd zwar vermochten steigende Salzmengen eine steigende Entquellung u verursachen. Eine Ausnahme konnte Verfasser nur beim Cadmium-hlorid feststellen, welches selbst in grösseren Mengen nur eine mäs-ige Entquellung bewirkte. Dagegen zeigte Quecksilberchlorid trotz einer Schwerlöslichkeit eine besonders starke Entquellungs-Wirkung.

Bezüglich der Entquellungswirkung konnte festgestellt werden, lass die Anionen folgende entquellende Grössen in fallender Reihe ufweisen:[1] Jodid > Nitrat > Chlorid = Phosphat > Bromid > Sulfat > Chlorat.

Daraus geht hervor, dass Salze mit gleichem Anion wie die quellende Säure nicht allein auf die Entquellung der letzteren Ein-fluss nehmen, sondern dass z. B. Bromide, Phosphate und Nitrate gegenüber Salzsäure fast dieselbe entquellende Wirkung ausüben, als es die Chloride im Stande sind und dass Jodide diese Entquellung noch übertreffen können.

Bei der Prüfung verschiedener organischer Säuren auf ihr Quellvermögen konnte ferner festgestellt werden, dass die Monochloressigsäure bei geringster Konzentration bereits maximale Quellung zeigt, ihr folgt die Oxalsäure, in einem Abstande die Milchsäure, nahe daran die Ameisensäure, worauf in einem sehr bedeutenden Abstande erst die Essigsäure folgt. Bezüglich der Geschwindigkeit steht die Oxalsäure an der Spitze, ihr reiht sich die Milchsäure an, hierauf die Essigsäure, schliesslich die Monochloressigsäure und endlich die Ameisensäure. Bringt man die Konzentration und die Zeit derart in ein Verhältnis, dass die Quellungsgeschwindigkeit auf die Zeiteinheit zum Ausdrucke kommt, so ergeben sich für die hier genannten Säuren folgende Werte:

Monochloressigsäure	0,37
Ameisensäure	0,44
Milchsäure	1,00
Oxalsäure	1,05
Essigsäure	2,47

1) Hofmeistersche Anionenreihe: Arch. exp. Path. u. Pharm. 16, 215 u. 18, 210.

Auch bei diesen Säuren konnte durch Salzzusätze eine Entquellung erzielt werden, die jener annähernd entsprach, die bereits bei der Salzsäure festgestellt wurde. Die Adsorptionsmenge an Säure blieb bei diesen Säuren ziemlich konstant und wurde ebenfalls durch die entquellenden Salzzusätze nicht beeinflusst.

Aus allen diesen Adsorptionsversuchen konnten für 100 g trockene Hautsubstanz 5 g HCl berechnet werden; legt man die angenommene Formel $C_{35}H_{57}O_{13}N_{11}$, die dem ermittelten Molekulargewicht 839 entspricht, für Gelatineeiweiss zugrunde und berechnet für letzteres die erforderliche Salzsäure-Menge, um ein Molekül der letzteren an ein Molekül genannter Substanz zu binden, so gelangt man zur Zahl 42, die der theoretisch berechneten Zahl 36 ziemlich nahe kommt. Somit kann man die Adsorption der Säure beim Quellungsvorgang der Blösse als einen rein chemischen Prozess auffassen.[1]

In der vorliegenden Fortsetzung dieser Untersuchung sollte nun das Verhalten der Alkalien gegenüber Blösse näher untersucht und daranschliessend die Wirkung inerter Stoffe gestgestellt werden.

Als Untersuchungsmaterial wurde der Kernteil der geäscherten und mit Ammoniumchlorid vollständig entkälkten Rindsblösse benutzt, die zur Konservierung in einer Lösung von 3 g Phenol und 10 g Borsäure in 1 Liter Wasser aufbewahrt blieb. Für die Bestimmung der Quellung wurden je ca. 5 g in einem Tuche leicht getrockneter Blösse auf 0,01 g genau gewogen und mit je 50 ccm der Alkali-Lösungen verschieden lang (5 Minuten bis 48 Stunden) behandelt. Die Alkali-Lösungen wurden durch Titration geprüft und folgende Stärken festgestellt:

n/10, n/50, n/100, n/500 und n/1000

Nach beendeter Quellung wurden die Blössenstücke wieder mittels Tuch leicht getrocknet und zur Wägung gebracht; aus den Tabellen 1 bis 5 sind die Resultate ersichtlich. Von diesen Ergebnissen mögen jene der n/100—Lösungen in einem Diagramm aufgetragen werden, um den Verlauf der Quellung an einigen typischen Beispielen zu zeigen. Zu diesem Zwecke wurden die Quellungskurven von folgenden Alkalien konstruiert:

KOH, Na_2CO_3, $Ba(OH)_2$, Na_2S und Na_2HPO_4 (Diagramm 1)

Aus diesem Diagramm kann man folgendes Verhalten der verschiedenen Alkalien als Quellungsmittel erkennen:

Na_2S zeigt die stärkste und rascheste Quellwirkung, das Maximum

1) Grasser: Collegium 604, 1 (1920).

$\frac{}{10}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	NH_4OH	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$(NH_4)HS$	Na_2S	Na_2SO_3	$Ca(HS)_2$	$Na_2B_4O_7$	Na_2HPO_4
5′	5,33	5,30	5,21	5,20	5,13	5,12	5,13	5,12	5,10	5,32	5,05	5,08	5,12	5,05
15′	5,44	5,80	5,36	5,38	5,19	5,18	5,20	5,35	5,21	5,55	5,10	5,18	5,24	5,18
30′	5,55	6,06	5.45	5,54	5,24	5,26	5,40	5,66	5,46	5,72	5,12	5,21	5,42	5,20
1^h	5,81	6,44	5,52	5,61	5,30	5,36	5,58	5,87	5,70	5,92	5,16	5,35	5,58	5,26
2^h	6,14	6,83	5,54	5,69	5,36	5,45	5,85	6,06	5,81	6,16	5,20	5,42	5,67	5,34
4^h	6,23	6,98	5,56	5,75	5,42	5,53	6,11	6,25	6,00	6,35	5,25	5,48	5,71	5,34
8^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,42	5,70	6,20	6,35	6,04	5,41	5,30	5,54	5,71	5,34
16^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,43	5,71	6 21	6,36	6,06	6,44	5,35	5,55	5,71	5,34
24^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,45	5,73	6,22	6,37	6,08	6,44	5,38	5,55	5.71	5,34
48^h	6,30	7,10	5,56	5,75	5,50	5,73	6,22	6,37	6,10	6,44	5,38	5,55	5,71	5,34

TABELLE 2

$\frac{n}{50}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	NH_4OH	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$(NH_4)HS$	Na_2S	Na_2SO_3	$Ca(HS)_2$	$Na_2B_4O_7$	Na_2HPO_4
5′	5,15	5,14	5,10	5,05	5,05	5,04	5,04	5,03	5,04	5,13	5,03	5,02	5,12	5,07
15′	5,21	5,19	5,30	5,15	5,10	5,05	5,06	5,04	5,10	5,23	5,05	5,03	5,18	5,12
30′	5,30	5,27	5,45	5,22	5,13	5,07	5,08	5,04	5,51	5,30	5,08	5,05	5,21	5,17
1^h	5,41	5,37	5,85	5.30	5,18	5,10	5,11	5,05	5,25	5,42	5,12	5,07	5,27	5,20
2^h	5,54	5,53	5,70	5,38	5,25	5,14	5,15	5,05	5,36	5,55	5,19	5,13	5,31	5,21
4^h	5,70	5,76	5,99	5,42	5,36	5,20	5,19	5,05	5,47	5,74	5,25	5,21	5,39	5,23
8^h	5,91	6,08	6,00	5,60	5,53	5,31	5,26	5,13	5,61	6,02	5,34	5,30	5,54	5,28
16^h	6,30	6,45	6,01	5,72	5,82	5,47	5,76	5,62	5,75	6,45	5,48	5,43	5,77	5,37
24^h	6,37	6,48	6,02	5,80	6,08	5,62	5,90	6,00	5,80	6,59	5,54	5,46	5 87	5,47
48^h	6,37	6,48	6,02	5,80	6,10	5,71	5,95	6,00	5,85	6,59	5,54	5,46	5,87	5,47

TABELLE 3

$\frac{n}{100}$-Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	NH_4OH	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	$(NH_4)HS$	Na_2S	Na_2SO_3	$Ca(HS)_2$	$Na_2B_4O_7$	Na_2HPO_4
5'	5,08	5,04	5,03	5,03	5,02	5,01	5,04	5,02	5,02	5,06	5,03	5,01	5,04	5,01
15'	5,12	5,08	5,06	5,04	5,03	5,03	5,05	5,05	5,03	5,10	5,23	5,03	5,11	5,06
30'	5,16	5,09	5,08	5,05	5,05	5,11	5,07	5,16	5,05	5,20	5,30	5,06	5,20	5,17
1^h	5,22	5,12	5,13	5,06	5,08	5,17	5,17	5,23	5,10	5,27	5,36	5,11	5,35	5,28
2^h	5,32	5,15	5,17	5,08	5,15	5,22	5,23	5,28	5,17	5,38	5,49	5,21	5,55	5,30
4^h	5,37	5,21	5,24	5,12	5,18	5,30	5,32	5,43	5,29	5,60	5,58	5,30	5,55	5,33
8^h	5,44	5,31	5,35	5,21	5,27	5,40	5,48	5,58	5,43	5,90	5,62	5,30	5,55	5,38
16^h	5,55	5,60	5,56	5,47	5,45	5,56	5,75	5,87	5,65	6,35	5,75	5,30	5,55	5,45
24^h	6,25	6.41	5,79	5,83	5,79	5,67	6,02	6,08	5,75	6,64	5,79	5,30	5,55	5,45
48^h	6,39	6,61	6,00	6,06	6,08	5,80	6,02	6,10	5,75	6,68	5,79	5,30	5,55	5,45

TABELLE 4

$\frac{n}{500}$-Lösungen

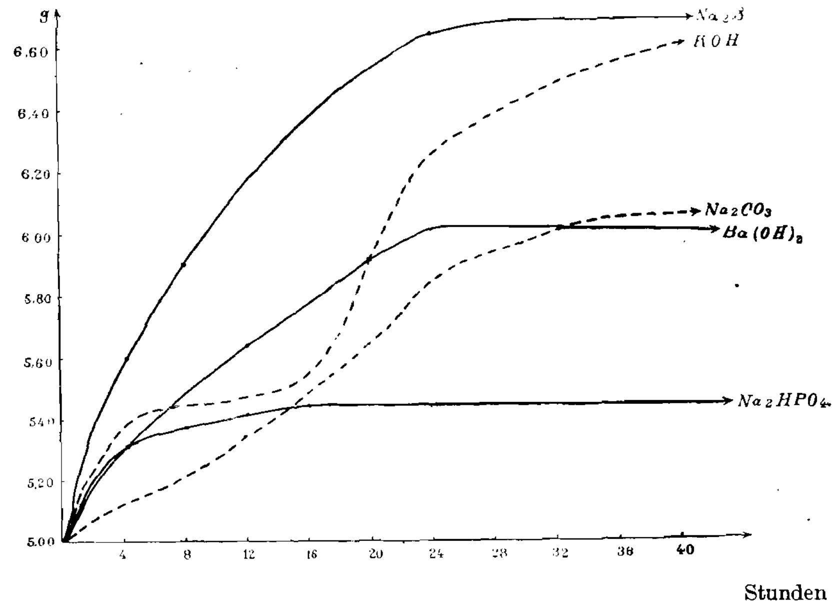
Zeit	NaOH	KOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	NH_4OH	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	NH_4HS	Na_2S	Na_2SO_3	$Na_2B_4O_7$	Na_2HPO_4
5'	5,01	5,02	5,00	5,00	5,01	5,02	5,00	5,00	5,01	5.01	5,00	5,00	5,00
15'	5,01	5,02	5,01	5,02	5,01	5,02	5,00	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00
30'	5,02	5,02	5,02	5,10	5,02	5,02	5,00	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00
1^h	5,03	5.12	5,02	5,10	5,02	5,05	5,00	5,00	5,02	5.01	5,00	5,00	5,00
2^h	5,03	5,12	5,05	5,12	5,02	5,05	5,00	5,02	5,02	5,04	5.02	5,00	5,01
4^h	5,15	5,13	5,17	5,20	5,10	5,00	5,02	5,10	5,05	5,20	5,00	5,03	5,12
8^h	5,31	5,22	5,17	5,20	5,10	5,00	4,90	5,08	5,00	5,18	4,80	5,02	5,04
16^h	5,25	5,10	5,17	5.10	5,13	4,90	4,75	5,01	4,90	5,05	4,65	5,00	5,01
24^h	5,00	5,01	5,20	5,04	5,00	4,70	4,75	4,90	4,80	5,05	—	4,80	5,00
48^h	4,80	—	5,20	5,00	—	—	—	4,80	4,70	5,00	—	4,70	4,80

TABELLE 5

$\frac{n}{1000}$ - Lösungen

Zeit	NaOH	KOH	K_2CO_3	Na_2CO_3	NH_4OH	$Ca(OH)_2$	$Ba(OH)_2$	$Sr(OH)_2$	NH_4HS	Na_2S	Na_2SO_3	$Na_2B_4O_7$	Na_2HPO_4
5′	5,01	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
15′	5,01	5,02	5,00	5,03	5,00	5,02	5,00	5,00	5,01	5,00	5,01	5,00	5,00
30′	5,02	5,01	5,00	5,01	5,00	5,01	5,00	5,01	5,01	5,00	5,00	5,00	5,00
1^h	5,04	4,99	5,02	4,99	5,01	4,98	5,00	5,04	5,01	4,99	5,02	5,02	4,99
2^h	5,01	5,03	4,99	4,98	5,03	5,01	5,01	5,00	5,03	4,99	5,00	5,01	4,95
4^h	5,98	5,01	4,99	5,00	4,99	5,02	4,98	4,99	5,99	4,99	5,99	5,00	4,95
8^h	4,99	5,00	4,99	4,99	5,01	5,02	4,87	5,00	5,00	4,98	4,98	5,99	4,91
16^h	5,00	4,99	4,99	4,85	4,98	4,98	4,87	4,98	4,98	4,85	4,75	4,95	4,87
24^h	4,94	4,95	4,95	4,75	4,80	4,75	4,75	4,85	4,85	4,85	4,65	4,84	4,71
48^h	4,70	4,75	4,85	4,70	4,68	4,65	4,65	4,75	4,70	4,70	4,64	4,65	4,65

Diagramm 1



derselben wird bereits nach 24 Stunden erreicht. Bei KOH verläuft der Quellungsvorgang ähnlich, wie bei Na_2S, indem anfänglich bis zur zweiten Stunde beiläufig dieselben Quellwerte erhalten werden. Hierauf tritt eine Verlangsamung der Quellwirkung ein und hält diese bis zur ca. 16. Stunde an. Von diesem Zeitpunkt an tritt ein rasches Quellen ein, das nach 24 Stunden sich wieder etwas verlangsamt; die weiteren 24 Stunden bringen nun ein allmähliches Fortschreiten der Quellung und nach 48 Stunden wird nahezu derselbe Endwert der Quellung, wie bei Na_2S erzielt. Dieser Quellkurve am nächsten kommen nun jene des Na_2CO_3 und $Ba(OH)_2$; beide verlaufen anfänglich allmählich steigend, das Karbonat bleibt aber in der Anfangsquellung deutlich zurück und erst nach 24 Stunden tritt eine Annäherung dieser beiden Kurven ein. Nach 32 Stunden verlaufen diese zwei Quellungskurven praktisch genommen gleichartig.

Aus der Quellungskurve des Na_2HPO_4 ersieht man deutlich den stark entquellenden Einfluss dieser Verbindung. Bekanntlich vermögen alle Neutralsalze einer Quellwirkung stark entquellend gegenüberzutreten und nur der Umstand, dass Na_2HPO_4 alkalischen Charakter

aufweist, ergibt hier eine mässige Quellwirkung; sie beträgt aber nur etwa 35 % von derjenigen der Alkalihydroxyde. Der die Quellung parallelisierende Einfluss dieser Verbindung hat zur Folge, dass die ganze Quellungskurve eine stetig verlaufende und rasch das Maximum erreichende Form annimmt; letzteres wird bereits nach 16 Stunden erreicht.

Vergleichen wir schliesslich die Kurven dieser hier aufgezeichneten sechs Salze mit den Quellungswerten aller anderen in unserer Untersuchung benutzten Alkalien, so finden wir eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den einzelnen Verbindungsgruppen. Wir finden solche Aehnlichkeiten bei den Sulfiden, den Alkalihydroxyden, Erdalkalihydroxyden, Karbonaten und alkalisch reagierenden Salzen. Bringen wir die Grösse der Quellwirkung dieser Verbindungsgruppen in eine Reihe mit fallenden Werten, so gelangen wir zu folgender Aufstellung:

Sulfid > Alkalihydroxyd > Alkalikarbonat ∼ Erdalkalihydroxyd > alkal. Salze

Die Durchschnittswerte der Quellwirkung perzentuell miteinander verglichen, ergeben etwa folgende Grössen:

Alkalisulfide	34 %
Alkalihydroxyde	32 %
Alkalikarbonate	20 %
Erdalkalihydroxyde	19 %
alkalische Salze	12 %

Vergleicht man schlieslich die Quellwirkung der einzelnen Glieder innerhalb ihrer Gruppen, so kann man folgendes feststellen:

Bei den Alkalihydroxyden zeigt das Kaliumsalz die höchste, das Natriumsalz eine mittlere, das Ammoniumsalz die geringste Quellwirkung; dieser Unterschied kommt noch deutlicher zum Ausdruck, wenn an Stelle der $n/100$—Lösung die $n/10$—Lösung als Quellungsmittel zur Verwendung kommt. Bei den Alkalikarbonaten ist dieses Verhältnis dagegen ein umgekehrtes, indem hier das Natriumsalz eine etwas höhere Quellwirkung aufweist; dieser Umstand kommt wieder bei der Verwendung der n/10—Lösung noch deutlicher zum Ausdruck.

Bei den Erdalkalihydroxyden kann wieder vom Calciumsalz über das Bariumsalz zum Strontiumsalz eine deutliche Zunahme der Quellwirkung festgestellt werden und zwar zeigt merkwürdigerweise das Calciumsalz die geringste, die beiden anderen Salze eine ziemlich übereinstimmende, merklich höhere Quellwirkung.

Vergleicht man dagegen das neutrale Na_2S und das saure NH_4HS miteinander, so findet man bei der n/10—Lösung einen grossen Unterschied in der Wirkung, indem das Natriumsalz eine wesentlich höhere Quellwirkung als das Ammoniumsalz aufweist. Dieser Unterschied geht aber merklich zurück, wenn höher konzentrierte Lösungen, also n/10—Lösungen benutzt werden. Das $Ca(HS)_2$ weist dagegen eine noch wesentlich geringere Quellwirkung auf und steht somit in der Reihe der wasserlöslichen Sulfide in der untersten Stufe der Quellwirkung.

Von den alkalischen Salzen zeigt das Sulfit bei n/100—Lösung die stärkste Wirkung, bei n/10—Lösung dagegen das Borat die höchste Quellwirkung; im übrigen sind alle Quellwirkungen dieser Salze ziemlich nieder, da ja der Salzcharakter die alkalische Quellwirkung wesentlich herabdrückt.

Vergleicht man schliesslich den Einfluss der schwachen Konzentrationen der Alkalien auf die Quellung, so findet man, dass n/500 und n/1000—Lösungen keine Quellwirkung mehr auszuüben im Stande sind. Es scheinen hier die geringen Mengen vorhandenes Alkali chemisch an die Aminosäuren der Hauteiweisstoffe gebunden zu werden und so nicht mehr in die Lage zu kommen, irgend eine Quellwirkung auszuüben. Die alkalischen Salze zeigen sogar eine deutliche Entquellung der Blösse und spricht auch dieses Verhalten dafür, dass Spuren von Alkalien durch chemische Bindung ausser Wirkungskraft gesetzt werken; in diesem Falle bleibt dann nur das Salz als solches erhalten und kann dieses nun die bekannte Entquellung der Blösse bewirken.

Der Einfluss inerter Stoffe.

Bei der sauren Quellung hat man festgestellt, dass Neutralsalze diese Quellung stark herabdrücken können. Es war daher von Interesse, Versuche anzustellen, in welchem Masse Neutralsalze und andere inerte Sttoffe die alkalische Quellung beeinflussen können. Zu diesem Zwecke wurden als Quellflüssigkeiten n/10—Lösungen von KOH, Na_2S, Na_2SO_3, Na_2HPO_4 und eine 1/25 n-Lösung von $Ca(OH)_2$ verwendet und 1 g bezw. 3 g und 5 g der entsprechenden inerten Stoffe zugesetzt. Es wurden wieder ca. 5 g Blösse und 50 ccm der Lösungen 24 Stunden lang aufeinander einwirken gelassen und es wurde die Quellwirkung wie früher durch Wägen festgestellt. Die erhaltenen Resultate sind aus Tabelle 6 ersichtlich. Diese Ergebnisse zeigen, dass auch bei der alkalischen Quellung die inerten Salze bei steigenden Mengen eine verminderte Quellung zur Folge haben. Auffallend ist es weiter, dass

LIBRARY
TNAU, Coimbatore - 3
000030608

TABELLE 6

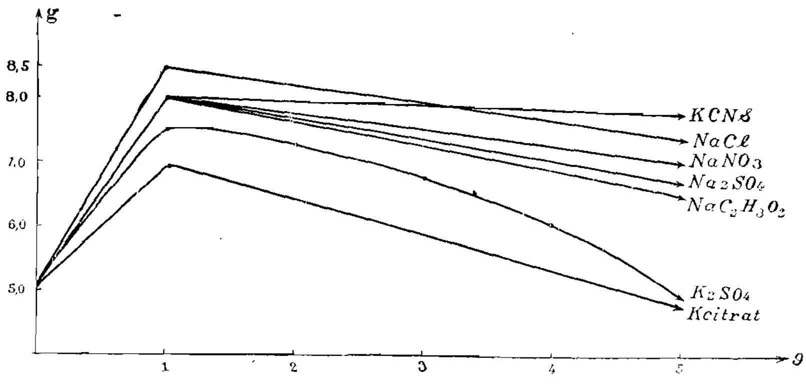
	Zusatz	Na_2SO_4	K_2SO_4	$NaNO_3$	KNO_3	NaCl	KCl	Na acet.	K citrat	KCNS	Rohr-Zucker	Glukose
$\frac{n}{10}$ KOH	—	5,03	5,07	5,07	5,03	4,98	5,04	5,05	5,04	5,04	5,05	5,05
	1 g	7,79	7,71	7,72	7,71	7,56	7,54	6,99	9,81	7,34	7,51	7,34
	3 g	7,60	7,35	7,56	9,57	7,37	7,43	6,82	6,81	7,29	7,42	7,22
	5 g	7,09	5,91	7,32	7,46	7,14	7,10	6,34	4,94	6,88	7,26	7,07
$\frac{n}{10}$ Na_2S	—	4,94	5,04	4,97	5,03	5,03	4,89	4,94	4,86	5,02	5,04	5,04
	1 g	8,04	7,39	8,05	5,04	8,66	7,86	7,98	6,94	8,02	5,26	8,55
	3 g	7,82	6,84	7,91	7,93	8,27	7,71	7,55	5,80	7,96	8,33	8,41
	5 g	6,51	4,84	7,46	7,44	7,24	6,89	6,47	4,66	7,74	8,15	8,16
$\frac{n}{10}$ Na_2CO_3	—	4,88	5,01	4,99	5,03	5,05	5,01	5,03	5,01	5,01	5,03	5,03
	1 g	5,99	6,22	4.32	7,09	6,83	6,27	6,56	6,22	7,94	7,16	7,02
	3 g	5,57	5,94	6,24	6,99	6,44	6,17	5,78	5,27	8,27	7,27	7,09
	5 g	5,25	5,03	5,67	6,26	5,63	5,70	5,12	4,88	8,13	7,13	6,88
$\frac{n}{10}$ Na_2SO_3	—	4,95	5,01	5,02	4,99	4,97	5,01	4,95	4,89	5,03	5,00	4,87
	1 g	6,39	6,08	5,88	5,87	5,91	5,71	5,17	5,80	6,19	6,30	6,13
	3 g	5,80	5,20	5,77	5,60	5,51	5,46	5,24	4,88	6,45	6,47	6,22
	5 g	5,38	4,86	5,56	5.50	5,05	4,93	4,84	4,83	6,10	5,93	6,18
$\frac{n}{10}$ Na_2HPO_4	—	5,01	4,85	4,90	4,95	5,05	4,99	5,04	5,01	5,00	4,93	5,01
	1 g	5,69	5,39	5,32	5,52	5,64	5,35	5,75	5,68	5,91	6,08	5,95
	3 g	5,45	5,17	5,28	5,43	5,31	5,14	5,25	5,13	5,84	5,83	5,79
	5 g	4,90	4,91	5,14	5,21	4.99	4,95	4,93	4,93	5,84	5,82	5,63
$\frac{n}{25}$ $Ca(OH)_2$	—	5,06	5,03	5,04	5,01	5,06	5,06	5,03	5,01	5,04	4,99	4,92
	1 g	6,75	6,69	6,64	6,44	6,47	6,34	6,53	6,44	6,56	6,10	6,22
	3 g	6,55	6,25	6,63	6,45	6,37	6,27	6,22	5,26	6,67	6,18	6,08
	5 g	5,97	5,36	6,37	6,18	5,85	5,98	5,71	5,01	6,45	5,75	5,59

gleiche Anionen stets fast gleiche Entquellung verursachen, ganz unbekümmert um die Verschiedenheit des Kations. Es zeigen somit Na_2SO_4 und K_2SO_4, $NaNO_3$ und KNO_3, NaCl und KCl gleiche Wirkung.

Vergleichen wir die Anionen untereinander, so sehen wir, dass jedes derselben eine andere Wirkung auszulösen im Stande ist. Diese Unterschiede sind aber bei den einzelnen Alkalien wieder verschieden, wie dies aus der Tabelle ersichtlich ist. Um diesen Unterschied in der Wirkung zu besprechen, ist es hier von Vorteil, ein System als Beispiel herauszugreifen. Wir wollen den Einfluss der inerten Salze an der Quellwirkung der n/10 Na_2S—Lösung näher betrachten und zu diesem Zwecke die in der Tabelle verzeichneten Zahlen in einem Diagramm auftragen (Diagramm 2). Aus diesem ersehen wir folgendes:

Diagramm 2

$^n/_{10}$-Na_2S **nach 24 Stunden.**



KCNS vermag in Mengen von 1 bis 5 g die Quellung des Na_2S kaum herabzudrücken. NaCl zeigt bei 1 g-Zusatz eine noch geringere Verminderung der Quellung und erst bei einer Menge von 5 g tritt eine merkliche Volumen-Verminderung ein. Aehnlich verhalten sich $NaNO_3$ und Na_2SO_4, eine etwas stärkere Volumenverminderung bewirkt

dagegen das Natriumacetat. Merkwürdigerweise vermag aber sowohl hier als auch bei allen anderen untersuchten Quellungsmitteln das K_2SO_4 eine wesentlich stärkere Volumen-Verminderung zu erzeugen, als es bei Na_2SO_4 festgestellt wurde. Bei allen anderen Säuren konnte aber ein solcher Unterschied zwischen dem Kalium-und Natrium-Kation nicht festgestellt werden; diese Ausnahme scheint beim Sulfat auf eine andere Erscheinung zurückzuführen zu sein. Die bedeutendste Entquellung verursachte schliesslich das Kaliumcitrat, das bereits bei einer Menge von 3 g eine sehr weitgehende Entquellung bewirkte, bei 5 g aber ähnlich wie K_2SO_4 sogar eine leicht Entquellung des ursprünglichen Blössen-Volumens zur Folge hat.

Aus diesen Versuchen kann also folgende Reihe der entquellenden Wirkung mit steigenden Werten abgeleitet werden:

$KCSN < NaCl < NaNO_3 < Na_2SO_4 < NaC_2H_3O_2 < K_2SO_4 <$ Kaliumcitrat

Ausser den anorganischen inerten Stoffen wurden hier noch zwei organische Stoffe und zwar Rohrzucker und Glukose herangezogen; es konnte festgestellt werden, dass diese beiden Zuckerarten eine auffallende Uebereinstimmung in Bezug auf die entquellende Wirkung der Alkalien ausüben. Ferner konnte hier beobachtet werden, dass bereits Mengen von 1 g volle Entquellungskraft anzeigen und selbst Mengen bis zu 5g keine weitere Verstärkung der Entquellung zur Folge haben.

Als nächste Versuchsreihe wurde der Einfluss neutraler, organischer Hydroxylverbindungen der Fettreihe auf die alkalische Quellung der Blösse untersucht und zu diesem Zwecke die beiden einfachsten Körper, der Methyl- und Aethylalkohol herangezogen. Beide Alkohole wurden in Mengen von je 5 ccm und 20 ccm auf 50 ccm der n/50—Lösungen von NaOH, NH_4OH, $Ca(OH)_2$, Na_2S, K_2CO_3 und Na_2HPO_4 in Gegenwart von ca. 5 g Blösse zur Wirkung gebracht. Die Versuchsdauer währte wieder 24 Stunden bezw. 48 Stunden, indem nach der ersten Gewichtsbestimmung nach 24 Stunden eine weitere 24 stündige Einwirkung stattfand. Aus den in Tabelle 7 enthaltenen Resultaten kann folgendes geschlossen werden:

Bei NaOH vermögen erhöhte Mengen von Methylalkohol und Aethylalkohol eine nur unwesentlich schwächere Quellung zu bewirken, als bei kleineren Alkohol-Zusätzen derfall ist. Der Alkohol-Zusatz erhöht aber die alkalische Quellung als solche und wird besonders bei Methylalkohol eine wesentlich grössere Quellung als bei Aethylalkohol erreicht.

Bei NH_4OH sind die Ergebnisse des Alkohol-Zusatzes weniger

TABELLE 7

	Zusatz	C_2H_5OH	CH_3OH	Dauer
$\frac{n}{50}$ - NaOH	—	5,00	4,91	—
	5 ccm	6,67	7,48	24 Stunden
	5 ,,	6,68	7,52	48 ,,
	—	5,00	4,91	—
	20 ccm	6,27	7,06	24 Stunden
	20 ,,	6,46	7,26	48 ,,
$\frac{n}{50}$ - NH_4OH	—	5,00	4,93	—
	5 ccm	5,46	5,42	24 Stunden
	5 ,,	5,51	5,18	48 ,,
	—	4,98	4,90	—
	20 ccm	5,20	4,94	24 Stunden
	20 ,,	5,03	4,77	48 ,,
$\frac{n}{50}$ - $Ca(OH)_2$	—	4,96	5,02	—
	5 ccm	5,40	5,44	24 Stunden
	5 ,,	5,22	5,63	48 ,,
	—	4,96	4,98	—
	20 ccm	4,62	4,93	24 Stunden
	20 ,,	4,43	5,86	48 ,,
$\frac{n}{50}$ - Na_2S	—	4,91	4,90	—
	5 ccm	5,54	5,79	24 Stunden
	5 ,,	5,40	5,75	48 ,,
	—	4,91	4,95	—
	20 ccm	5,18	5,21	24 Stunden
	20 ,,	5,13	5,27	48 ,,
$\frac{n}{50}$ - K_2CO_3	—	4,99	5,06	—
	5 ccm	5,44	5,67	24 Stunden
	5 ,,	5,36	5,61	48 ,,
	—	4,99	4,99	—
	20 ccm	5,32	4,92	24 Stunden
	20 ,,	5,32	5,15	48 ,,
$\frac{n}{50}$ - Na_2HPO_4	—	5,01	5,00	—
	5 ccm	5,38	5,40	24 Stunden
	5 ,,	5,32	5,46	48 ,,
	—	4,91	4,99	—
	20 ccm	5,28	5,13	24 Stunden
	20 ,,	5,22	5,11	28 ,,

deutlich, man sieht aber, dass weder grössere Mengen des Alkohols eine Verschiedenheit in der Quellung bewirken, noch ein Unterschied in der Quellwirkung bei den zwei verschiedenen Alkoholen festzu-

stellen ist. Immerhin scheinen grössere Mengen der Alkohole eine Quellung durch Ammoniak zu verhindern, bezw. diese herabzudrücken, wenn sie 48 Stunden lang in Wirkung tritt.

Bei $Ca(OH)_2$ vermag der Methylalkohol in grösseren Mengen angewandt und 48 Stunden lang zur Wirkung gebracht eine deutliche Quellungszunahme hervorzurufen. Kommt Aethylalkohol in Verwendung, so tritt bei kleineren Mengen desselben eine leichte *Quellungszunahme, bei grösseren Mengen dagegen eine deutliche* Entwässerung der Blösse ein.

Bei Na_2S vermögen wiederum grössere Alkoholmengen eine geringere Quellung hervorzurufen; die quellende Wirkung ist beim Methylalkohol eine etwas grössere als beim Aethylalkohol.

Bei K_2CO_3 zeigt ebenfalls der Methylalkohol eine etwas stärkere Quellwirkung als der Aethylalkohol, in beiden Fällen verhindern aber grössere Alkoholmengen die alkalische Quellung; die Zeit ist von geringem Einfluss. Auch bei Na_2HPO_4 tritt dieselbe Erscheinung auf indem beide Alkohole in kleinen Mengen die alkalische Quellung nur wenig beeinflussen, in grösseren Mengen aber eine nur mässige Quellung zulassen. Auch hier ist die Versuchsdauer ohne merklichen Einfluss auf die Grösse der Quellung.

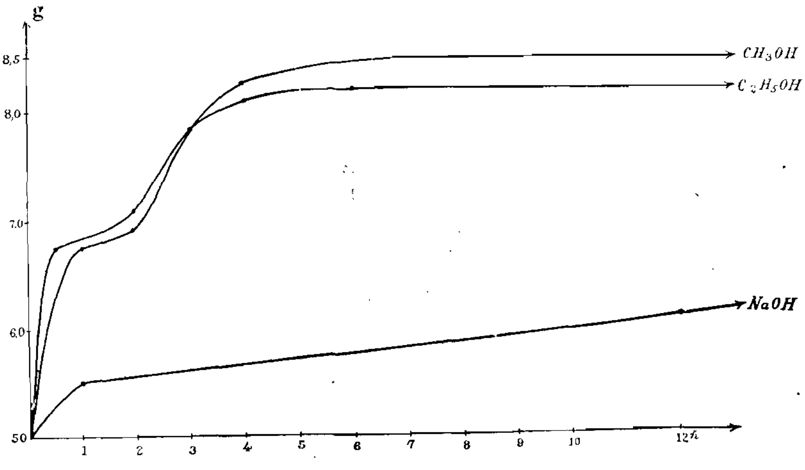
Zusammenfassend kann über diese Versuchsreihe also gesagt werden, dass kleinere Alkohol-Mengen die Quellung befördern, grössere Mengen dagegen eine Entquellung zur Folge haben. Von den beiden Alkoholen zeigt der Methylalkohol durchwegs eine etwas stärkere Quellwirkung als der Aethylalkohol. Eine grössere Zeitdauer der Versuche scheint aber keinen besonderen Einfluss zu haben und es treten hierbei leichte Schwankungen auf.

Um die Geschwindigkeit der Wirkung festzustellen, welche die beiden Alkohole auf die alkalische Quellung hervorrufen, wurde schliesslich noch eine weitere Versuchsreihe angestellt, indem je 5 g Blösse und 50 ccm n/50—NaOH und je 5 ccm Methyl-bezw. Aethyl-Alkohol verschieden lange Zeit und zwar von 5 Minuten bis 30 Stunden aufeinander einwirken gelassen wurden. Wie Tabelle 8 und das Diagramm 3 zeigen, trat in beiden Fällen eine wesentliche Erhöhung der gewöhnlichen Quellung ein; es ist dies besonders aus dem Diagramm ersichtlich, wo noch die Quellungskurve für reine n/50—NaOH eingetragen wurde, deren Werte aus Tabelle 2 stammen; einer hier eintretenden Quellung von 1,3 g entspricht bei den Alkohol-Zusätzen eine von 3,2 bis 3,6 g betragende.

TABELLE 8

	$\frac{n}{50}$ – NaOH	
	5 ccm C_2H_5OH	5 ccm CH_3OH
5′	5,33	5,17
10′	5,76	5,93
20′	6,75	6,48
30′	6,81	6,34
40′	6,58	6,58
50′	6,62	6,55
1^h	6,84	6.76
$1\frac{1}{2}^h$	6.98	6,78
2^h	7,14	6,93
3^h	7,84	8,00
4^h	8,07	8,25
5^h	8,14	8,41
6^h	8,16	8,48
7^h	8,20	8,53
8^h	8,23	8,55
9^h	8,24	8,57
11^h	8,26	8,61
24^h	8,26	8,61
30^h	8,26	8,61

DIAGRAMM 3



Insbesondere zeigen diese Kurven aber die grosse Geschwindigkeit, mit welcher bei Alkohol-Zusätzen hohe Quellungswerte erreicht werden. Während ohne Alkohol erst nach 16 Stunden das Maximum erreicht wird, tritt es bei Gegenwart des Alkohols bereits nach ca. 6 Stunden ein, indem die Quellung aber auch in den ersten drei Stunden schon äusserst hohe Werte ergeben hat. Auffallend ist noch, dass bei beiden Alkoholen nach 30 Minuten die rapide Quellungs-Zunahme sich etwas verlangsamt und erst nach zwei Stunden wieder rascher ansteigt, um nach ca. drei Stunden allmählich zum Stillstand zu gelangen.

Als letzte Versuchsreihe sollte noch die gemeinsame Wirkung der quellungsbefördernden Alkohole und der entquellenden Salze auf die alkalische Quellung festgestellt werden. Es wurden zu diesem Zwecke je 5 g Blösse mit je 50 ccm n/50-NaOH und je 5 ccm Methyl-bezw. Aethylalkohol 24 Stunden lang unter Zusatz von je 5 g K_2SO_4, Kaliumcitrat, KCNS, $NaNO_3$ und Rohrzucker behandelt und hernach die resultierende Quellung durch Wägung festgestellt. Stellt man die Resultate dieser Untersuchung den früher erhaltenen Zahlen gegenüber, so kommt man zur Aufstellung der Tabelle 9.

TABELLE 9

Zusatz	$\frac{n}{50}$-NaOH	+5 ccm CH_3OH	+5 ccm C_2H_5OH
—	6,37	8,61	8,26
5 g K_2SO_4*)	5,91**)	5,05	5,02
5 g Kcitrat	4,74**)	5,24	5,57
5 g KCNS	6,88**)	6,81	7,14
5 g $NaNO_3$	7,32**)	6,79	6,81
5 g Rohrzucker	7,26**)	6,31	6,57

*) nur 1,5 ccm Alkohole zugefügt wegen beginnender Ausfällung.
**) diese Zahlen begiehen sich auf das ähnlich quellend wirkende KOH.

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass K_2SO_4 die alkalische Quellung stark vermindert und dass auch ein kleiner Zusatz von Alkohol (1,5 ccm) keine gegenteilige Wirkung auszuüben im Stande ist. Aehnlich wirkt Kaliumcitrat, bei dem aber der Alkohol doch eine leichte Quellung verursacht und so die starke entquellende Wirkung des Citrats einigermassen aufzuheben im Stande ist.

KCNS beeinflusst an und für sich die alkalische Quellung kaum, dagegen vermag aber ein weiterer Alkohol-Zusatz die alkalische Quel-

lung nicht noch mehr zu erhöhen. Bei $NaNO_3$ ist dies noch deutlicher erkennbar und vermag daher hier der Alkohol-Zusatz erst recht eine weitere Begünstigung der Quellung hervorzurufen. Schliesslich zeigt Rohrzucker ein fast ähnliches Verhalten, wie KNO_3 und es vermag daher auch hier der Alkohol-Zusatz keine wesentliche Aenderung zu bewirken.

Aus dieser Versuchsreihe kann also geschlossen werden, dass die Salzwirkung bei der alkalischen Blössenquellung gegenüber der Alkoholwirkung in den Vordergrund tritt, eine Kompensation in der Wirkung dieser beiden Substanzen also nicht stattfindet.

Zusammenfassend kann aus den vorliegenden Untersuchungen folgendes geschlossen werden:

Alle Alkalien, auch die alkalischen Salze zeigen gegenüber der Blösse eine quellende Wirkung und letztere nimmt mit dem Grade der Alkalinität der Basen zu; Alkalihydroxyde und Sulfide zeigen somit die maximale, Erdalkalihydroxyde eine mittlere Quellwirkung. Bei den alkalisch reagierenden Salzen weist der Salzcharakter bereits eine teilweise entquellende Wirkung auf, wodurch hier die Quellung eine wesentlich mindere ist, als bei den reinen Alkalien. Die Kationen der Alkalien sind ebenfalls von Einfluss, doch ist dieser wesentlich geringer. Bezüglich der Verdünnung konnte festgestellt werden, dass n/10 bis n/100-Lösungen die grösste Quellwirkung ausüben, n/500 und n/1000-Lösungen dagegen zu schwach sind, um eine solche Wirkung auszulösen; die chemische Bindung dieser geringen Alkalimengen an die Haut verhindert das Auftreten einer Quellwirkung.

Inerte Stoffe vermögen die Quellung ebenfalls stark zu beeinflussen und zwar fällt die Quellwirkung der Alkalien mit steigenden Mengen inerter Stoffe. Während die Verschiedenheit des Anions von Einfluss ist, konnte ein solcher für die Kationen nicht festgestellt werden. Die geringste Entquellung verursacht das Rhodanat, die grösste das Citrat. Die Zuckerarten als organische inerte Stoffe zeigen eine stark übereinstimmende entquellende Wirkung, die bereits bei kleinen Zusätzen voll zur Geltung kommt.

Alkohole in mässigen Mengen angewandt, so dass ihre entwässernde Wirkung nicht zur Geltung kommt, vermögen die alkalische Quellung stark zu erhöhen und zu beschleunigen; ihre maximale Quellwirkung tritt bereits nach etwas über drei Stunden ein.

Vereinigt man die Wirkung der Alkohole und der inerten Salze auf die alkalische Quellung, so kann man feststellen, dass die Salz-

wirkung vorwiegend zur Geltung kommt und die Alkohole ihre Wirkung nicht entfalten können.

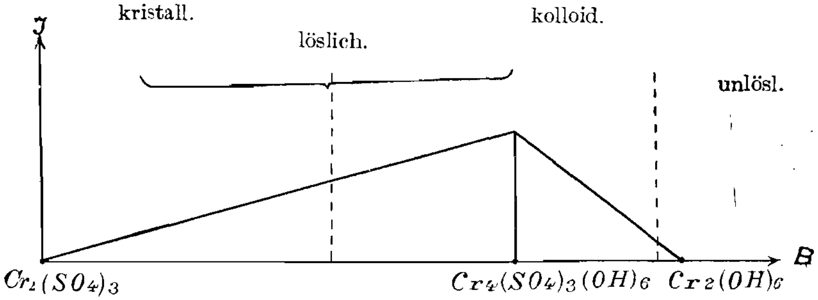
---

4. Beitrag zur Chemie der Chromsalze

Prof. Dr. G. Grasser u. Dr. K. Hirose

a) Ueber basische Chromsalze

Die Basizität der Chromsalze bezieht sich auf deren Gehalt an Hydroxylgruppen; während saure Chromsalze kein Gerbvermögen gegenüber der tierischen Haut (Blösse) zeigen, steigt ersteres mit zunehmender Basizität und erreicht dort ein Maximum, wo die hochbasische kolloidale Form des Chromsalzes in die schwer-bezw. unlösliche Form übergeht. Man kann das ganze System der Chromsalze in Bezug auf ihre Basizität (B) und Gerbintensität (I) durch eine einfache Kurve darstellen:[1]



Es wird somit die Verbindung $Cr_4(SO_4)_3(OH)_6$ als jene angenommen, welche die höchste Gerbintensität aufweist.

Um diese Reihe der gerbenden kolloidalen Chromsalzen näher zu bestimmen, wurden in der vorliegenden Untersuchung eine Reihe basischer Salze derart hergestellt, dass an Hand hypothetischer Formeln die Menge der Base (Na_2CO_3) berechnet wurde, welche diesen angenomenen Verbindungen entspricht.

Geht man vom normalen Chromsulfat $Cr_2(SO_4)_3$ aus und ersetzt in diesem nach und nach die sauren SO_4-Gruppen durch die basischen OH-Gruppen, so kann man eine sehr feine Abstufung in der Zusammensetzung dadurch erzielen, dass man *mehrere* Molelüle Chromsulfat

1) Grasser: Collegium 615, 319 (1921).

in Reaktion treten lässt. Nimmt man z. B. drei Moleküle an und geht man von der polymeren Form $[Cr_2(SO_4)_3]_3 = Cr_6(SO_4)_9$ aus, so gelangt man zu folgender Reihe:

1)	$Cr_6(SO_4)_9$	0 %	Basizität n.	Schorlemmer
2)	$Cr_6(SO_4)_8(OH)_2$	11,1 %	,,	,,
3)	$Cr_6(SO_4)_7(OH)_4$	22,2 %	,,	,,
4)	$Cr_6(SO_4)_6(OH)_6$	33,3 %	,,	,,
5)	$Cr_6(SO_4)_5(OH)_8$	44,4 %	,,	,,
6)	$Cr_6(SO_4)_4(OH)_{10}$	55,5 %	,,	,,
7)	$Cr_6(SO_4)_3(OH)_{12}$	66,6 %	,,	,,
8)	$Cr_6(SO_4)_2(OH)_{14}$	77,7 %	,,	,,
9)	$Cr_6(SO_4)(OH)_{16}$	88,8 %	,,	,,
10)	$Cr_6(OH)_{18}$	99,9 %	,,	,,

In dieser Reihe wurde die Basizität nach Schorlemmer (ausgedrückt in % der an Cr gebundenen OH-Gruppen) berechnet. Um zu diesen Salzen zu gelangen, sind nach der Reaktions-Gleichung folgende Mengen an Na_2CO_3 erforderlich:

0. 3,53. 7,06. 10,59. 14,12. 17,65. 21,18. 24,71. 28,24 u. 31,77 %.

Für die vorliegende Untersuchung wurden nun je 29 g $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O$ in 150 ccm Wasser gelöst, der fünfte Teil der oben angegebenen Sodamenge in Gramm abgewogen, in ca. 30 ccm Wasser gelöst und nun der ersteren Lösung *heiss* allmählich unter Rühren zugefügt, schiesslich die Reaktionsflüssigkeit abgekühlt und zu 200ccm aufgefüllt.

Es zeigte sich nun, dass Salz 1) bis 5) vollständig klare Lösungen ergaben, dagegen wies die Lösung des Salzes 6) schon eine Spur Fällung auf. Es wurde daher versucht, jene Sodamenge festzustellen, die zwischen Salz 6) und 7) liegt, die noch fast klare Lösung erzielt. Zu den oben genannten Chromalaun-Lösungen 3,706 g Na_2CO_3 zugefügt, ergab etwas Fällung, 3,883 g Na_2CO_3 ergab bereits ziemlich viel unlöslichen Niederschlag. Es wurde somit eine Sodalösung von der Stärke 3,700 g in 100 ccm Wasser hergestellt und diese vorsichtig unter Rühren der heissen Lösung einverleibt. Es zeigte sich, dass die *ganze* Lösung ohne *bleibende* Trübung von der genannten Chromalaun-Lösung vertragen wird, dass also diese Sodamenge das Maximum vorstellt dass noch eine klar lösliche, basische Chromsalzmlösung ergibt.

Von diesen sieben basischen Chromsalzlösungen wurde nun die Basizität und die Ausflockung bestimmt. Ersteres geschah durch gewichtsanalytische Chromoxydbestimmung und titrimetrische Säure-

Bestimmung in der siedend heissen Lösung mit Hilfe von *n/2-NaOH* und Phenolphthalein als Indikator. Letztgenannte Bestimmung wurde derart ausgeführt, dass 25 ccm der Stammlösung auf 250 ccm verdünnt und 25 ccm dieser verdünnten Lösung nun der Titration unterworfen wurde. Für die gewichtsanalytische Chromoxyd-Bestimmung wurden je 5 ccm der Stammlösung mit Salzsäure versetzt, auf ca. 100 ccm verdünnt, mit Ammoniak gefällt und der gewaschene Niederschlag nach dem Glühen als Cr_2O_3 zur Wägung gebracht. Auf diese Weise wurden folgende Werte erhalten:

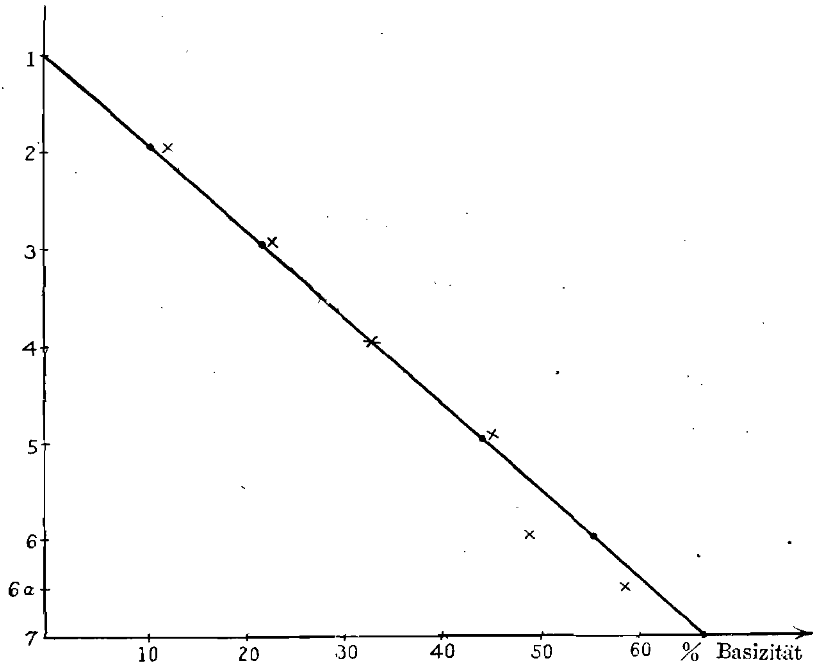
Salz	Gesamt - Cr_2O_3	an SO_2 gebundenes Cr_2O_3	Basizität
1	1,56 %	2,76 %	0,0 %
2	1,56 %	2,54 %	14,1 %
3	1,56 %	2,30 %	22,9 %
4	1,56 %	1,97 %	33,3 %
5	1,56 %	1,63 %	44,9 %
6	1,56 %	1,54 %	47,4 %
6 a	1,56 %	1,20 %	58,6 %

Trägt man diese Resultate in einem Diagramm auf (Diagramm 1), in dem auch jene aus der angewandten Sodamenge sich errechneten Werte angeführt sind, so ersieht man, dass beide in den ersten fünf untersuchten Salzen gut übereinstimmen. Salz 6 weicht etwas nach unten ab, Salz 7 wurde mit einer etwas kleineren Sodamenge hergestellt, als sie theoretisch erforderlich war und wurde für ihn etwa der Punkt 6a angenommen. Salz 7 ergab bei der angewandten Sodamenge von 4,236 g sehr viel unlösliche Ausfällung, so dass eine Basizitäts-Bestimmung hier ohne Wert gewesen wäre. Aus dem Diagramm ersieht man aber, dass diesem Salze von der Zusammensetzung $Cr_6(SO_4)_3(OH)_{12}$ eine Basizität von ca. 60 % (berechnet = 66,6 %) entspricht.

Aus dieser Untersuchung können wir somit schliessen, dass jenes basische Chromsalz, das noch vollständig löslich ist und somit zufolge seiner maximalen Basizität auch eine maximale Gerbintensität aufweist, zwischen den Verbindungen $Cr_6(SO_4)_4(OH)_{10}$ und $Cr_6(SO_4)_3(OH)_{12}$ liegt, also bei Annahme einer noch weiteren Kondensation etwa die Zusammensetzung $Cr_{12}(SO_4)_7(OH)_{22}$ aufweisen müsste.

Wollen wir schliesslich noch den Zustand dieser Salze dahin untersuchen, ob sie kristalloid oder kolloidal gelöst vorhanden sind, so dürfte uns die Ausflockungs-Zahl hierüber Aufschluss geben. Diese

Diagramm 1



sieben Salze auf die Höhe ihrer Ausflockungszahl untersucht, ergaben folgende Werte;

1)	2,40
2)	1,95
3)	1,45
4)	0,90
5)	0,25
6)	0,00
6a)	0,00

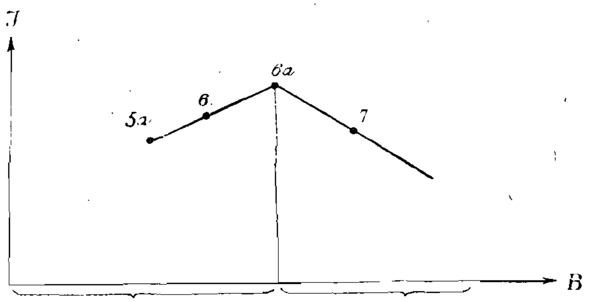
Wir ersehen daraus also, dass Salz 5 noch eine solche Acidität aufweist, dass kleine Alkalimengen notwendig sind, um eine Ausflockung hervorzurufen, hingegen weist Salz 6 bereits einen Nullwert auf, d. h. dieses Salz kann als absolut " neutral " aufgefasst werden. Nehmen wir also an, dass dieses Salz die Grenze zwischen dem kristalloiden und kolloiden Lösezustand vorstellt, so können wir für Salz 6a bereits einen kolloiden Lösezustand annehmen.

Ergänzen wir nun an Hand dieser Betrachtung die Reihe un-

serer Formelbilder, so können wir diese etwa folgendermassen zusammenstellen:

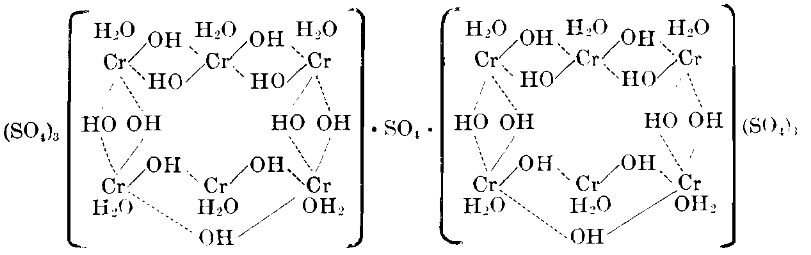
5a) $Cr_{12}(SO_4)_9(OH)_{18} = [Cr_4(SO_4)_3(OH)_6]_3$
6) $Cr_{12}(SO_4)_8(OH)_{20} = [Cr_3(SO_4)_2(OH)_5]_4$
6a) $Cr_{12}(SO_4)_7(OH)_{22}$
7) $Cr_{12}(SO_4)_6(OH)_{24} = [Cr_9(SO_4)_3(OH)_{12}]_2$

Die Verteilung dieser Salze auf die Reihe des kristalloiden bezw. koloiden Zustandes kann durch folgendes Diagramm dargestellt werden, wenn man die chemische Zusammensetzung dieser Salze als Funktion der Gerbintensität (I) und Basizität (B) zum Ausdrucke bringt:

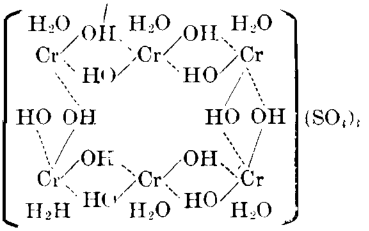


Die Struktur dieser vier Salze kann man nun bei Annahme von zunehmender Verolung sich derart erklären, dass die Salze 5 a und 6 Kondensationsprodukte einfacherer Salze und zwar Verbindungen $Cr_3(SO_4)_2(OH)_5$ und $Cr_4(SO_4)_3(OH)_6$ vorstellen, bei 6 a muss man bereits eine hochkolloidale Form annehmen und erst die nächsten Salze, deren erstes Glied Salz 7 vorstellt als echte Ol-Verbindung auffassen. Während also die Salze 5a und 6 zufolge ihres kristalloiden Zustandes in gelöster Form der oben genannten Kondensations-Verbindungen entsprechen dürften und erst beim Konzentrieren der Lösung bezw. beim Abscheiden der festen Salze in niedermolekulare Verbindungen übergeführt werden dürften, kann für Salz 6 a und 7 Verolung angenommen werden. Man wird dann folgende Strukturen für diese beiden Salze aufstellen können:

Salz 6 a



Salz 7



Die hier angenommene Struktur von Salz 6 a zeigt uns auch, dass einerseits die Brückenbindung $—SO_4—$ zwischen den beiden grossen Komplexen jedenfalls keine feste ist und diese leicht gesprengt werden kann, zudem andererseits das untere mittelständige Cr-Atom nur drei Valenzen aufweist und es trachten wird, sein Gleichgewicht gegenüber den anderen Cr-Atomen seines Komplexes herzustellen. Eine solche Sprengung dieses hochkomplexen Salzes müssen wir uns derart vorstellen, dass primär folgende Reaktion einsetzt:

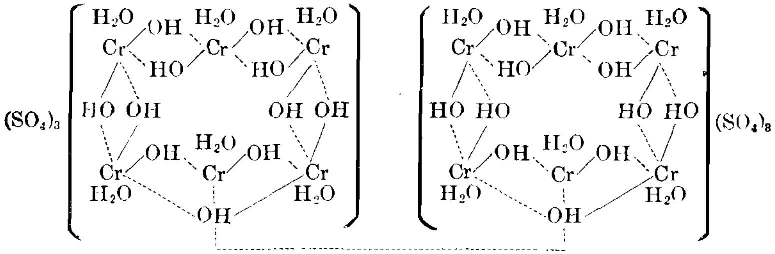
$$[Cr_6(SO_4)_3(OH)_{11}\,6\,H_2O]_2 \cdot SO_4 \rightleftarrows [Cr_6(SO_4)_3(OH)_{11} \cdot 6\,H_2O]_2 + H_2SO_4$$

und dass nun diese unbeständige Form neben der freien Schwefelsäure mit letzterer in Reaktion tritt und folgende Zusammensetzung annimmt:

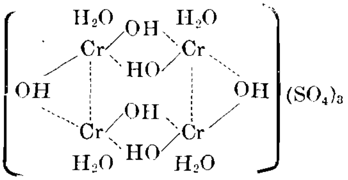
$$[Cr_6(SO_4)_3(OH)_{11}\,6H_2O]_2 + H_2SO_4 = Cr_6(SO_4)_4(OH)_{10} + Cr_6(SO_4)_3(OH)_{12}$$

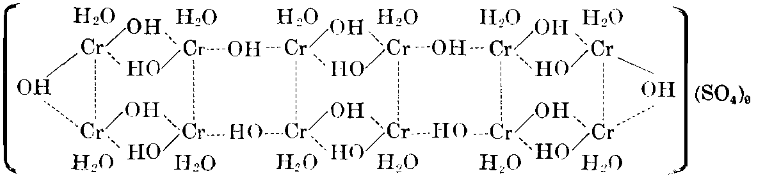
wobei erstere Verbindung abermals in zwei Moleküle $Cr_3(SO_4)_2(OH)_5$ oder in $[Cr_3(SO_4)_2(OH)_5]_2$ als Kondensations-Verbindung sich umwandelt.

Für die oben genannte intermediär auftretende, nicht beständige Verbindung $[Cr_6(SO_4)_3(OH)_{11} \cdot 6\,H_2O]_2$ kann man folgende Struktur annehmen, welche die lockere Bindung der beiden Komplexe andeutet und deren Zerfall erklärlich macht:

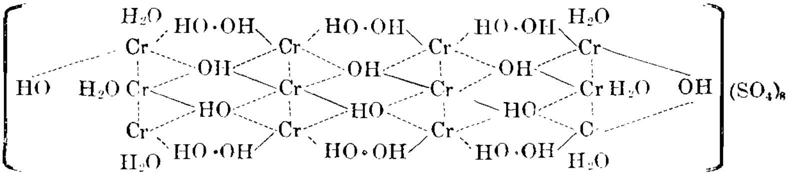


Bei der Verbindung $[Cr_4(SO_4)_3(OH)_6]_3$ kann man sowohl die diese polymerisierten Formel entsprechende Struktur als auch deren kon densierte Form strukturmässig durch folgende zwei Bilder erklären





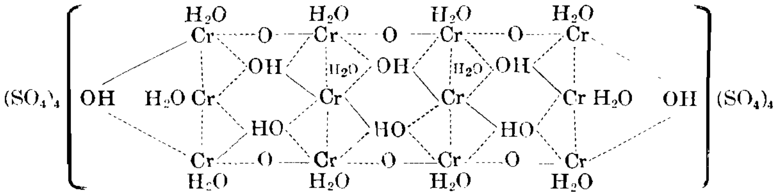
Schliesslich bleibt noch die Verbindung $[Cr_3(SO_4)_2(OH)_5]_4$ strul turchemisch aufzuklären; für die einfache Formel $Cr_3(SO_4)_2(OH$ ist es ohne Zwang kaum möglich, ein Strukturbild zu schaffen, da dieser Substanz als Ol-Verbindung entsprechen würde. Dies geling aber durch Annahme einer Kondensations-Verbindung, der man fo gendes Bild zuschreiben kann:



Diese Konstitutionsformeln weichen von den anderen bisher al geleiteten Ol-Verbindungen darin ab, dass einerseits auch zwische einzelnen Cr-Atomen Nebenvalenzen angenommen werden müsser andererseits dass 4- und 6-wertige Cr-Atome nebeneinander vorkon men, die wieder 1 bis 2 Hauptvalenzen und 2 bis 4 Nebenvalenze aufweisen. Auch das Vorkommen solcher Hydroxylgruppen, di

einerseits aneinander bezw. je zwei Haupt- und zwei Neben-Valenzen aufweisen, also vierwertig auftreten, sind charakteristisch. Die Aneinanderreihung von je zwei OH-Gruppen charakterisiert wieder die bekannt leichte Wasserabspaltung aus solchen nebeneinanderstehenden OH-Gruppen und erleichtert uns die Erklärung, dass z. B. aus der angenommenen intermediär sich bildenden Verbindung $[Cr_6(SO_4)_3(OH)_{11} \cdot 6H_2O]_2$ unter Schwefelsäure-Aufnahme die Verbindung $[Cr_6(SO_4)_3(OH)_{11} \cdot 6H_2O]_2SO_4$ bezw. bei stärkerem Eingriffen unter Wasser-Abspaltung ein Zerfall des Moleküls unter Bildung einer sechs Cr Atome hältigen, basischen Verbindung eintritt. Letzteres kann man auch bei der Verbindung $[Cr_3(SO_4)_2(OH)_5]_4$ insofern annehmen, dass hier die sechs Doppel-OH-Gruppen je unter Wasserabspaltung in Reaktion treten und dass dann diese Verbindung um sechs Moleküle Wasser reicher wird. Durch die Annahme der sechs Atome sechswertigen Chroms entfallen für diese ohnedies die ihr normal zugehörigen sechs Wasser-Moleküle, so dass unter Verminderung der Basizität die Hydroxo-Bildung fortschreitet und ein dem Cr-Gehalt entsprechender Wassergehalt für diese Verbindung sich ergibt.

Eine solche Wasserabspaltung aus stark verolten Verbindungen führt z. B. für die letztgenannte Substanz zu folgender Konstitution:



Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die Theorie der Verolung und die daraus ableitbaren Strukturformeln ein ausgezeichnetes Mittel für die Erklärung des Verhaltens der basischen Chromsalze vorstellen; nur die Annahme hochmolekularer, kolloider Chromverbindungen, wie sie etwa durch diese Formelbilder charakterisiert werden, können gegenüber der Blösse ein so eigentümliches Verhalten aufweisen, wie sie uns die Praxis einerseits, die quantitative chemische Verfolgung des Chromgerbprozesses andererseits zeigt. Die Kolloidnatur der gerbenden Chromsalze wird uns dadurch als ein streng formuliertes Molekül-Gefüge hingestellt, mit welchem wir viel leichter und sicherer arbeiten können, als mit Hilfe der uns bisher allein zur Verfügung gestandenen Begriffe der Kolloidchemie, die nicht viel mehr als eine Nomenklatur vorstellen. Nichtsdestoweniger

vermögen aber gerade auch die obigen neuen Theorien der Kolloidchemie helfend zur Seite zu treten und unsere Ansichten auf dem schwierigen Gebiete der Chromgerbung zu verbessern.

b) Einfluss des Alterns und der Temperatur auf die Acidität der Chrom- und Eisen-Salze

In einer früheren Untersuchung[1] wurde bereits festgestellt, dass Chromsalze beim Lösen sich ganz verschieden verhalten, je nachdem auf welche Temperatur und wielange sie erhitzt worden sind. Es konnte ferner festgestellt werden, dass die bei Siedehitze hergestellten Chromsalzlösungen die hierbei erleidende Veränderung wieder rückgängig machen, wenn sie längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen bleiben. Alle diese Veränderungen geben sich qualitativ dadurch zu erkennen, dass die Acidität der Lösungen sich verändert. Letzteres wird wieder mit Hilfe der Ausflockungs-Zahl festgestellt, d. h. durch Ermittlung jener Natriumkarbonat-Menge, bei deren Zusatz gerade die erste, bleibende Trübung entsteht. Theoretisch erklären sich diese Vorkommnisse durch Abspaltung von Wasser aus dem komplexen Molekül; für das Sulfat zeigt dies folgende Gleichung[2]:

$$[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \underset{\text{abkühlen}}{\overset{\text{erhitzen}}{\rightleftarrows}} +H_2O \quad Cr_2(SO_4)_3 + 17\ H_2O$$

violettes Sulfat (kristall.) — grünes Sulfat (amorph)

Bei dem Chlorid bestehen dagegen drei Stufen, die sich folgendermassen bilden:

$$Cr\begin{bmatrix}(H_2O)_4\\Cl_2\end{bmatrix}Cl \xrightarrow{+H_2O} \begin{bmatrix}Cr & (H_2O)_5\\ & Cl\end{bmatrix}Cl_2 \xrightarrow{+H_2O} [Cr(H_2O)_6]Cl_3$$

grün — grün — violett

Wir wissen ferner, dass Sulfate die Ausflockunggrenze stärker hinausschieben als die Chloride, weil das Neutralsalz auf die hydrolytisch gebildete freie Schwefelsäure wirkt, so dass die Acidität der Lösung verringert, das Hydrolysen-Gleichgewicht gestört und neue Säurebildung verursacht wird. Bei Zusatz von Sulfaten ist dies in höherem Masse derfall als bei Zusatz von Chloriden, wie folgende

1) Meunier: J. S. L. T. C. 1921 S. 103
2) Stiasny: Collegium 636, 114 (1923)

Gleichungen zeigen:

$$Cr_2(SO_4)_3 + H_2O \rightleftarrows 2\,CrOHSO_4 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_4 + NaCl \rightleftarrows HCl + NaHSO_4$$

$$H_2SO_4 + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2\,NaHSO_4$$

Es wird somit bei einer Chromsalzlösung durch NaCl-Zusatz die Ausflockungszahl wenig erhöht, der p_H-Wert erniedrigt, durch Na_2SO_4-Zusatz die Ausflockungszahl bei einem Chromsulfat erhöht, bei einem Chromchlorid erniedrigt, der p_H-Wert bei beiden aber erhöht.

Die vorliegende Versuchsreihe erstreckt sich auf die Salze $Cr_2(SO_4)_3$, $CrCl_3$ und $K_2Cr_2(SO_4)_4$. Als Stammflüssigkeiten wurden 1/8 molare Lösungen benützt, indem 50 g $Cr_2(SO_4)_3$, 20 g $CrCl_3$ und 125 g $K_2Cr_2(SO_4)_4 . 24\,H_2O$ in je 1000 ccm Wasser zur Lösung gebracht wurden.

Die erste Serie wurde derart durchgeführt, dass je 10 ccm der Stammlösung auf die Temperatur von 15, 30, 45, 60, 75 und 100° C gebracht wurden und diese erwärmten Lösungen mit einer 10 % igen $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$-Lösung unter kräftigem Rühren solange versetzt wurden, bis eine Spur einer bleibenden Fällung (Ausflockung) eintrat. Folgende Tabelle I zeigt die Ergebnisse:

TABELLE I

Verbrauch an ccm 10 % iger $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$-Lösung

Temperatur	$Cr_2(SO_4)_3$	$K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24\,H_2O$	$CrCl_3$
15° C	3,8 ccm	26,0 ccm	3,7 ccm
30° C	4,1 ,,	24,0 ,,	3,7 ,,
45° C	4,5 ,,	21,2 ,,	3,7 ,,
60° C	4,7 ,,	18,8 ,,	3,7 ,,
75° C	2,8 ,,	12,4 ,,	2,6 ,,
100° C	0,4 ,,	5,2 ,,	1,1 ,,

Betrachten wir in dieser Tabelle das Chlorid, so sehen wir, dass Temperaturen bis 60° C ohne Einfluss auf die Ausflockungszahl sind, d. h. dass einerseits bis zu dieser Temperatur noch keine bemerkenswerte Erhöhung der Dissoziation eingetreten zu sein scheint und dass andererseits das sich bildende NaCl keinen Einfluss auf die Ausflockung hat. Erst bei 75° C und 100° C wird das Lösevermögen der Flüssigkeit für CO_2 derart herabgesetzt, dass es grossenteils entweicht, wodurch sich die hier eintretende Verminderung der zur Neutralisation erforderlichen Karbonatmenge erklärt. Betrachten wir also jene Alkalimenge, die bei 100° C zur Neutralisation erforderlich ist und berechnen

die zur Ausflockung erforderliche Alkali-Menge, so sehen wir, dass die Ausflockung ein Zwischenstadium in der Neutralisation eines Chromsalzes vorstellt. Für eine volle Neutralisation würden auf zwei Mol. $CrCl_3$ drei Mol. Na_2CO_3 kommen, d. h. die molaren Mengen verhalten sich wie 316:858 oder wie 100:271. Berechnen wir aber die aus der Ausflockung erhaltenen Alkalimengen, so finden wir hier eine Relation von 100:11, die also nur 4 % derjenigen Alkalimenge entspricht, welche eine Neutralisation zur Folge hätte. Daraus ersieht man die geringe Basizität, welche eingetreten ist, wenn bei 100° C die Ausflockungs-Grenze erreicht ist.

Bei Zimmertemperatur ist sie etwa $3\frac{1}{2}$ mal so gross, also beträgt sie ca. 13 % jener Alkalimenge, die der vollen Neutralisation des Chromsalzes entsprechen würde.

Betrachten wir das Verhalten des Chromsulfats, so sehen wir, dass bei Zimmertemperatur praktisch genommen, dieselbe Alkalimenge zur Ausflockung nötig ist, wie sie beim Chlorid festgestellt wurde. Mit ansteigenden Temperaturen steigt aber die erforderliche Alkalimenge etwas und erreicht bei 60° C ihr Maximum, um dann rasch zu fallen und bei 100° C einen ganz niederen Wert anzunehmen.

Der Einfluss des Sulfats kommt natürlich beim Kaliumchromsulfat durch die grosse Menge des vorhandenen Sulfats sehr deutlich zum Ausdruck. Während bei Zimmertemperatur das einfache Sulfat nur 3,8 ccm Sodalösung erfordert, benötigt das Doppelsalz 26 ccm, also um 22,2 ccm mehr. Da mit steigender Temperatur der Lösungen immer mehr CO_2 entweicht und dadurch auch kleinere Alkalimengen zur Ausflockung erforderlich sind, vermindert sich hierbei auch die Bildung von Natriumsulfat, so dass dessen Einfluss immer schwächer wird. Derart benötigt die Lösung bei 100° C nur 5,2 ccm gegenüber 0,4 ccm bei dem einfachen Sulfat. Vergleicht man die beiden letztgenannten Zahlen, so kann man daraus schliessen, dass deren Differenz, d. i. 4,8 ccm etwa jener Alkalimenge entspricht, die der schützenden Wirkung des im Doppelsalz vorhandenen Kaliumsulfat gleichkommt.

Diese Versuchsreihe hat also nicht nur bewiesen, dass Temperaturen über 60° C wegen der hierbei geringen Löslichkeit des CO_2 eine bedeutende Verminderung der Ausflockungszahl zur Folge haben, sondern dass sowohl das Sulfat als auch insbesondere die erhöhte Sulfatmenge, wie sie im Doppelsalz vorhanden ist, einen sehr starken Einfluss auf die Ausflockungszahl ausübt. Daraus ersehen wir auch,

dass es für die Praxis durchaus nicht gleichgültig ist, ob Chromsulfat oder die äquivalente Menge Chromalaun zum Gerben herangezogen wird, da im letzteren Falle bedeutend grössere Alkalimengen erforderlich und möglich, also bei der Verwendung von Chromalaun wesentlich basischere Salze in löslicher Form darstellbar sind. Nehmen wir den äussersten Fall an, dass 3,8 ccm Sodalösung jene Menge wäre, die zur Bildung noch löslicher basischer Chromsalze bei Zimmertemperatur führt und bringen diese Menge von 26 ccm in Abzug, so können wir die Differenz, also 22,8 ccm Sodalösung als jene Menge annehmen, die vom Chromsalz noch vertragen wird, nachdem es jene ursprüngliche Basizität erreicht hat, bei der bereits Ausfällung eintritt. Berechnen wir diese Werte perzentuell, so kommen wir zu folgenden Zahlen: Der Chromalaun benötigt 20,8 % Soda, das Sulfat 7,6 %, somit ersterer um 13,2 % mehr Soda; es wird also ein mit Hilfe von Chromalaun hergestelltes basisches Chromsalz eine rund um 13 % höhere Basizität aufweisen als jenes Salz, das aus Chromsulfat auf dieselbe Art erzeugt worden ist.

Die zweite Versuchsreihe befasste sich mit dem Einfluss des Alterns einer heiss bereiteten Chromsalzlösung auf die Ausflockung. Es wurden je eine frisch bereitete, eine 7, 14, 21, 28, 35 und 42 Tage alte Lösung bei gewöhnlicher Zimmertemperature derart auf die Ausflockung geprüft, dass je 10 ccm dieser Salzlösungen mit einer 10 % igen Sodalösung solange versetzt wurden, bie eine bleibende Trübung entstand; folgende Tabelle II gibt über die Resultate Aufschluss:

TABELLE II

Verbrauch an ccm 10 % iger $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$–Lösung

Tage:	0	7	14	21	28	35	42
$CrCl_3$	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
$Cr_2(SO_4)_3$	3,8	3,8	3,7	3,6	3,6	3,5	3,4
$K_2Cr_2(SO_4)_4$	26,0	24,0	23,8	23,7	23,6	23,6	23,6

Diese *Aufstellung zeigt, dass Chromchlorid-Lösung* bei der Herstellung keine merkliche Dissoziation erfährt, so dass sowohl die sofort titrierte als auch die sechs Wochen alte Lösung dieselbe Ausflockungszahl aufweist. Dieser Versuch stimmt mit jenem der ersten Reihe überein, wo ebenfalls festgestellt wurde, dass Temperaturen bis zu 60° C noch keine erhöhte Ausflockungszahl zur Folge haben und dass

die verminderten Ausflockungszahlen über 60° C auf die geringe Löslichkeit des CO_2 in der heissen Flüssigkeit zurückzuführen sind.

Bei Chromsulfat tritt beim Lösen in heissem Wasser eine Umwandlung des Salzes unter Säureabspaltung ein, so dass mit zunehmendem Alter der Lösung wieder eine Umkehr dieser Reaktion eintreten kann und dadurch eine Verminderung der Ausflockungszahl sich bemerkbar macht; sie beträgt etwa 1 %.

Das Doppelsalz Kaliumchromsulfat zeigt auch bei dieser Reihe merklich erhöhte Ausflockungszahlen und gehen diese etwa nach sechs Wochen auf jenen Wert zurück, den eine 30° C warme frische Lösung bei der Bestimmung der Ausflockungszahl aufweist.

Die dritte Versuchsserie bezweckte schliesslich die Feststellung, welchen Einfluss die *Dauer* des Erhitzens einer frischbereiteten Chromsalzlösung auf die Grösse der Ausflockungszahl ausübt. Zu diesem Zwecke wurden je 100 ccm der drei Chromsalzlösungen ununterbrochen 48 Stunden lang unter Rückflusskühlung zum Kochen erhitzt und je 10 ccm dieser Lösungen nach einer Minute, einer Stunde, sechs, zwölf, vierundzwanzig und achtundvierzig Stunden entnommen und wieder mit einer 10 % igen Na_2CO_3-Lösung kalt titriert; derart wurde festgestellt:

Tabelle III

Verbrauch an ccm 10 % iger $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$-Lösung

Erhitzungsdauer:	1 Minute	1	6	12	24	48 Stunden
$CrCl_3$	4,3	3,9	5,2	4,6	4,7	4,8
$Cr_2(SO_4)_3$	2,7	2,7	3,0	3,9	6,4	8,0
$K_2Cr_2(SO_4)_4$	25,2	26,0	24,4	24,0	22,8	25,8

Vergleich man diese Resultate, so findet man beim Chlorid und beim Doppelsalz einen unregelmässigen Verlauf, der nicht ohneweiters erklärlich ist. Das Chromsulfat erfährt beim längeren Erhitzen eine deutliche hydrolytische Spaltung, die sich einerseits in der Bildung unlöslicher Niederschläge, andererseits im Ansteigen der Ausflockungzahl deutlich zu erkennen gibt. Diese Reihe zeigt ferner, dass der rückläufige Vorgang der Hydrolyse der Chromsalze um so geringer ist und um so langsamer in Erscheinung tritt, je länger die Chromsalzlösung vorher auf erhöhte Temperatur gehalten wurde.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass diese Versuche

neuerlich die praktische Tatsache erwiesen, dass Chromsalze in heisser Lösung hergestellt, eine stark hydrolytische Spaltung erfahren und dass diese wieder davon abhängt, auf welche Temparatur die Lösung erhitzt wurde, wie lange das Erhitzen stattfand und welche Zeit eine solche Lösung benötigt, um wieder rückläufig den ursprünglichen Zustand anzunehmen.

Ferner konnte gezeigt werden, dass $CrCl_3$ dasjenige Salz vorstellt, das die grösste Widerstandsfähigkeit hat und dass bei dem Sulfat und besonders beim Doppelsalz der Ueberschuss an Alkalisulfat einen grossen Einfluss auf die Ausflockungszahl ausübt.

Anschliessend an diese Untersuchung der Chromsalze war es noch von Interesse, das Verhalten der Eisensalze mit jenen der Chromsalze zu vergleichen. Zu diesem Zwecke wurden ebenfalls 1/8 molare Lösungen von $FeCl_3$ und $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot (SO_4)_2$ hergestellt, indem 20 g bezw. 50 g dieser Salze in 1000 ccm Wasser zur Lösung gebracht wurden. Auch diese Lösungen wurden auf verschiedene Temperatur gebracht bezw. verschiedene Zeiten lang stehen gelassen oder verschiedene Zeit lang erhitzt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle IV zusammengefasst:

Tabelle IV

		$FeCl_3$	$FeSO_4 \cdot (NH_4)_2(SO_4)_2$
Titriert mit Na_2CO_3-Lösung bei:	15°	2,7 ccm	0,5 ccm
	30°	2,0 ccm	0,4 ccm
	45°	0,9 ccm	0,3 ccm
	60°	0,6 ccm	0,2 ccm
	75°	0,0 ccm	0,0 ccm
	100°	— —	0,0 ccm
frische Lösung		2,7 ccm	0,5 ccm
7 Tage alte Lösung		2,7 ccm	0,4 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
14 ,, ,, ,,		2,8 ccm	0,4 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
21 ,, ,, ,,		2,8 ccm	0,4 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
28 ,, ,, ,,		2,8 ccm	0,4 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
35 ,, ,, ,,		2,8 ccm	0,4 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
42 ,, ,, ,,		2,8 ccm	0,4 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
1 Minute lang erhitzt		starke Fällung	0,8 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
1 Stunde ,, ,,		—	0,9 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
6 Stunden ,, ,,		—	1,0 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
12 ,, ,, ,,		—	1,3 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
24 ,, ,, ,,		—	1,8 ccm (Starke Niederschlagsbildung)
48 ,, ,, ,,		—	2,9 ccm (Starke Niederschlagsbildung)

Diese Versuchsreihen zeigen, dass $FeCl_3$-Lösung Temperaturen bis zu 100° C verträgt, ohne dass sich unter Hydrolyse unlösliche Salze abscheiden. Wird das Erhitzen aber auch nur eine Minute lang fortgesetzt, so tritt schon starke Hydrolyse ein. Auch hier wird mit steigender Temperatur weniger Karbonat gebraucht, da vor allem die Löslichkeit des CO_2 abnimmt. Charakteristisch für die Eisensalze ist aber, dass bei Temperaturen von 75° und darüber gar kein Alkaliverbrauch mehr eintritt.

Deutlicher als beim $FeCl_3$ kann man das verschiedene Verhalten aber auch hier beim Doppelsalz verfolgen. Temperaturen bis zu 100° C ergeben ein ganz ähnliches Fallen der Karbonat-Mengen, wie es beim Chlorid festgestellt worden ist. Die Hydrolyse scheint hier noch viel schwächer als beim Chlorid aufzutreten, weshalb auch die Karbonat-Mengen so gering sind. Eine Alterungserscheinung tritt hier gar nicht auf, es zeigen vielmehr alte und frische Lösungen dieselben Verbrauchs-Mengen an Karbonat. Das längere Erhitzen der Eisensalzlösungen ruft hier ganz gleich wie beim Chromdoppelsalz mit der verlängerten Dauer eine erhöhte Säureabspaltung hervor.

Die Abscheidung unlöslicher Salze beim Kochen der $FeCl_3$-Lösung, ohne dass aber eine hydrolytische Abspaltung von Säuren nachweisbar ist, kann wohl nur auf eine entsprechende Umlagerung *innerhalb* des Salzmoleküls zurückgeführt werden. Nehmen wir für das Chlorid analog komplexe Salze wie beim Chrom an, so kommen wir zu den Formelbildern:

$$\left[Fe \begin{matrix} (H_2O)_5 \\ Cl \end{matrix}\right] Cl_2 + H_2O \quad \text{und} \quad \left[Fe \begin{matrix} (H_2O)_4 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl + 2\,H_2O$$

Für die obige Umlagerung bei mehrstündigem Erhitzen dürfte dann folgende Aenderung der Konstitution eintreten:

$$\left[Fe \begin{matrix} (H_2O)_5 \\ Cl \end{matrix}\right] Cl_2 \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]\,Cl_3$$

Für das Doppelsalz, bei dem unter Säureabspaltung die Abscheidung unlöslicher Salze eintritt, muss dagegen folgende Hydrolyse angenommen werden:

$$\left[Fe \begin{matrix} (H_2O) \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right] (SO_4)_2 \longrightarrow \left[Fe \begin{matrix} (H_2O)_4 \\ (NH_4)_2 \end{matrix}\right] \begin{matrix} (OH)_2 \\ SO_4 \end{matrix} + H_2SO_4$$

Die qualitative Untersuchung des Reaktionsverlaufes berechtigt zu dieser Annahme, womit auch das eigentümliche chemische und gerbereichemische Verhalten dieser beiden Eisensalze seine Erklärung finden dürfte. Spätere Untersuchungen sollen sich noch eingehender mit diesem Verhalten der Eisensalze beim Gerbprozess beschäftigen.

Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft. V. Mitteilung
Ueber gerbende Stoffe und ihre Beurteilung

Von

Prof. Dr. G. Grasser und **Sun Tau**

1. Teil

Die gerbende Eigenschaft eines Stoffes zeigt sich bei seiner Einwirkung auf tierische Haut (Blösse) oder Gelatine sowohl äusserlich (Lederbildung bezw. unlösl. Zustand) als auch durch die Aenderung der phys.-chem. Konstanten der ersteren. Diese beschränken sich auf Hydrolysendauer und Kochprobe bei der Gelatine und der Blösse, auf den Schmelzpunkt der ersteren und die Schrumpfungs-Temperatur der letzteren. Eine charakteristische Eigenschaft vieler gerbender Stoffe bestent darin, dass sie nicht immer eine Erhöhung dieser Konstanten zur Folge haben und findet man in der Literatur die Angaben, dass wohl Formaldehyd den Schmelzpunkt der Gelatine erhöht, dies aber bei Tannin nicht derfall sei.[1] Auch die Hydrolyse der verschieden gegerbten Blössen verläuft nicht nur an und für sich verschiedenartig,[2] sondern sie zeigt auch wesentliche Unterschiede, je nachdem Blösse oder Gelatine, mit ein-und demselben Gerbstoff gegerbt, vorliegt; so vermag z. B. formaldehydgare Blösse dem kochenden Wasser sehr lange zu widerstehen, formadehydgare Gelatine spaltet dagegen hierin rasch den Formaldehyd ab und es löst sich die Gelatine auf.[3] Auch die Kochprobe, quantitativ ausgeführt,[4] verläuft verschieden, je nachdem, wie der Gerbvorgang durchgeführt wird. Schliesslich spielt das Gerbmedium eine wichtige Rolle, indem z. B. Tannin in Alkohol gelöst, nur eine ganz minimale Gerbintensität aufweist, Formaldehyd und besonders Chinon sich dagegen in diesem Falle wesentlich günstiger verhalten.[5]

1) Vergl. GRASSER, Einführung i. d. Gerbereiwissenschaft. S. 88
2) ROSE: Collegium 665, 465 (1925)
GRASSER: Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX Pt. 2, S. 49 (1927)
3) Vergl. GRASSER, Einführung i. d. Gerbereiwissenschaft. S. 89
4) GRASSER—HIROSE: J. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX Pt. 4, S. 203 (1928)
5) GRASSER: loc. cit.

[Jour. Facul. Agric., Hokkaido Imp. Univ., Vol. XXIII, pt. 4, July, 1929]

Die vorliegende Untersuchung, welche als Fortsetzung der in den oben genannten Literatur-Belegen erwähnten Arbeiten aufzufassen ist, soll einerseits an Hand eines grösseren Experimental-Materials den Wert dieser Konstanten näher beleuchten, anderseits aber eine grosse Anzahl gerbender Stoffe anorganischer und organischer Herkunft auf ihre Gerbintensität untersuchen bezw. die in der Literatur vorkommenden diesbezüglichen Angaben nachprüfen. In diesem *ersten Teil der Arbeit wurden die wichtigsten Salze der Metalle*, Metalloide, Teerfarbstoffe, pflanzliche und synthetische Gerbstoffe auf Blösse und Gelatine zur Wirkung gebracht und ihre Veränderung mit Hilfe der oben genannten Konstanten festgestellt.

Diese Konstanten wurden auf folgende Art ermittelt:

a) Der *Schmelzpunkt* der Gelatine wurde durch allmähliches Erwärmen derselben in einer Eprouvette mit Wasser, welche in ein mit Wasser beschicktes grosses Becherglas getaucht und mit einem Thermometer als Rührer versehen war, festgestellt. Bei Erreichen der Schmelztemperatur löst sich entweder die Gelatine rasch und vollständig im Wasser auf (vollständige Quellung) oder es tritt eine Formveränderung, ein Zusammenbacken bezw. rasches Erweichen der ursprünglich elastischen oder harten Folie ein. Reine Gelatine schmilzt bei 33°, eine 60% ige Gelatine-Gallerte bei 32°C.

(b) Die *Schrumpfungstemperatur* der Blösse kann entweder nach *Chiaparelli*[1] und *Powarnin*[2] oder nach *Grasser* auf folgende Art ermittelt werden: In ein breites Reagenzrohr wird das Thermometer eingeführt und an dasselbe ein unten verschlossenes, etwa 5 mm weites und 5 cm langes Glasrohr mittels Fadens oder Gummibandes befestigt. In dieses Glasrohr bringt man den zu untersuchenden, 4 mm breiten Streifen und schneidet ihn am Rande des Glasrohres ab. Erhitzt man nun das mit Wasser gefüllte Reagenzrohr allmählich (direkt oder besser im Wasserbade), so kann man das Schrumpfen des Streifens sehr deutlich an der auftretenden Verkürzung desselben erkennen. Auf diese Weise wurde z. B. ermittelt für

Haut des Ziegenbockes od. Hammels ...... 62–68°
Haut des Ochsen .... 67–72°
lohgare Kalbshaut .... 68–85°

c) Die *Kochprobe* wird in der Betriebskontrolle der Chromgerbung zur Feststellung der vollen Gare durchgeführt und die Flächen-

1) Collegium 654, 381 (1924)
2) Collegium 650, 198 (1924) und 683, 125 (1927)

verminderung schätzungsweise nach ein bis drei Minuten langem Kochen ermittelt. Nach *Grasser* bestimmt man die Fläche vor und nach dem Kochen mit Hilfe von mm—Papier und drückt die Flächen-Reduktion, in % auf die ursprüngliche Fläche berechnet, aus; für Blösse kann derart ein Wert von 34% festgestellt werden.

d) Unter *Hydrolysen-Dauer* versteht man jene Zeitdauer, welche bei der Behandlung des Blössen-bezw. Lederstückes mit siedendem Wasser unter Rückflusskühlung erforderlich ist, um die ganze Cutis aufzuschliessen, so dass nur mehr die dünne Narbenschicht erhalten bleibt. Man führt meist die neutrale Hydrolyse aus, kann aber fallweise auch stark verdünnte Säuren (HCl) und Alkalien (NaOH) hierfür anwenden und spricht man dann von einer sauren bezw. alkalischen Hydrolyse. Bei einzelnen Gerbungen zerfällt wohl auch die Narbenschicht zu Flocken, so dass die Flockenbildung als Endpunkt der Hydrolyse anzusehen ist. Für Blösse konnte bei neutraler Hydrolyse eine Dauer von ungefähr vier Stunden festgestellet werden. Dazu muss bemerkt werden, dass sowohl Blösse als auch insbesondere Leder bei beginnender Hydrolyse saure bezw. alkalische Bestandteile abspaltet und daher der weitere Hydrolysen-Verlauf kein neutraler mehr ist. Eine wirklich neutrale Hydrolyse könnte wohl nur unter stetem Wasserwechsel bezw. unter Zusatz schwerlöslicher basischer Stoffe (z. B. $CaCO_3$, MgO) durchführbar sein und soll diese Art der Hydrolyse demnächst zur Prüfung gelangen.

1. Gerbende Wirkung von Halogenen und von Schwefel

Für die Feststellung, welche Gerbintensität Jod und Brom aufweisen, wurden Blössenstücke mit konz. Lösungen von

α) J+KJ β) Br+KBr

24 Stunden lang behandelt. Die Gerbung mit Schwefel, die nach *Eitner*,[1] *Apostolo*[2] und *Thuau*[3] mit der Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff oder durch Abspalten feinst suspendierten Schwefels aus dem Thiosulfat in wässeriger Lösung durchführbar ist und Schwefelleder mit einem Gehalte von 1,5–4% S ergeben, wurde auch bei den vorliegenden Versuchen auf beide Arten ausgeführt. Im erstgenannten Falle kam mit Alkohl entwässerte Blösse zur Verwendung, im zweiten Falle wurde Milchsäure als Spaltungsmittel für

1) Der Gerber 873, 16, 1911
2) Collegium 520, 420, 1913
3) J. S. L. T. C. 8, 261, 1924

das Thiosulfat angewandt. Aus diesen verschiedenen Versuchsbedingungen ergibt sich auch die Tatsache, dass Leder verschiedener Gerbintensität erhalten werden, indem die durch Alkohol entquollene Blösse weniger Schwefel als jene durch Säure mässig gequollene Blösse aufzunehmen im Stande war.

Bei allen gegerbten Blössenstücken wurde hierauf eine 15 Minuten lang andauernde Entsäuerung mit einer 5 %igen Natriumcarbonatlösung durchgeführt und schliesslich diese Lederstücke auf Hydrolysendauer (HD), Schrumpfungstemperatur (Sr) und Kochprobe (K) untersucht. Tannierte Blösse (24 Stunden lang mit Tanninlösung vorbehandelt) wurde ebenfalls mit diesen drei Metalloiden nachgegerbt und hernach auf ihre Schrumpfungstemperatur geprüft; die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle I zusammengefasst.

TABELLE I

	HD	Sr	K	tann. Blösse Sr
Jod	24^h	49°	74%	50°
Brom	11^h	45°	41%	56°
$S+CS_2$	$4\frac{1}{2}^h$	55°	40%	72°
$Na_2S_2O_3$ + Milchs.	$7\frac{3}{4}^h$	—	—	—

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass Hydrolysendauer und Kochprobe bei Jod weitaus am besten ausfallen, Schwefel in Schwefelkohlenstoff gelöst dagegen die niedrigsten Werte ergibt. Die Schrumpfungstemperatur verhält sich allerdings in verkehrter Reihenfolge. Zieht man schliesslich tannierte Blösse für diese Versuche heran, so wächst die Schrumpfungstemperatur ebenfalls von Jod über Brom nach Schwefel.

Ausser Blösse wurde für diese Gerbversuche auch noch in Wasser gequollene Gelatinefolie herangezogen. Mach *Meunier* und *Seyewetz*[1] zeigt Brom gegenüber Gelatine echte Gerbwirkung, indem eine 0,9% Brom hältige Bromgelatine herstellbar ist, die selbst in kochendem Wasser beständig bleibt. Auch Blösse kann durch eine salzhaltige Bromlösung in ein blassgelb gefärbtes Bromleder übergeführt werden, das echten Ledercharakter aufweist. Dagegen vermag Jod mit Gelatine keine unlösliche Verbindung einzugehen; lässt man Jod aber in starker Kaliumjodidlösung auf Blösse einwirken, so bildet sich

1) GRASSER: Einführung i. d. Gerbereiwissenschft. S. 61

eine dunkelbraun gefärbte, elastische Masse, die nur langsam zu einer kautschukartigen Substanz auftrocknet, schliesslich ein hartes Produkt ergibt und erst durch kochendes, verdünntes Alkali allmählich entgerbt und gelatiniert wird.[1] Während wasserlösliche Hypobromite auch ohne Salzzusatz gerbende Eigenschaften aufweisen, ist dies bei den Jodaten und Hypojoditen nicht derfall.[2] Für die vorliegenden Gerbversuche wurden dieselben Lösungen, wie für die Blösse herangezogen; um einerseits die Wirkung des Tannins als Vorgerbmittel, anderseits den Einfluss der Salze bei der Halogengerbung festzustellen, wurden tannierte Gelatinestücke bezw. überschüssige Mengen an Chlornatrium, Natriumsulfat, Natriumacetat und Kaliumcarbonat bei der Gerbung mitverwendet bezw. angewandt und zeigt Tabelle II die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

TABELLE II

	Gelatine	tann. Gelatine	
	S	S	HD
Brom	42–72°	55°	$1\frac{1}{2}^h$
Br + { NaCl, Na_2SO_4, Na acet., K_2CO_3 }	>100°		
Jod	30°	>100°	37^h
J + NaCl	76°		
J + Na_2SO_4	77°		
J + Na acet.	>100°		
J + K_2CO_3	>100°		
$S + CS_2$	36°	33°	$1\frac{1}{2}^h$
$Na_2S_2O_3$ + Milchs.	30°	—	—

Aus dieser Tabelle kann ersehen werden, dass die Halogene bei mässiger Salzzugabe den Schmelzpunkt der Gelatine nur mässig hinaufsetzen; wendet man aber grosse Salzüberschüsse an, so vermag Brom in allen Fällen, Jod nur bei Natriumacetat und Kaliumcarbonat heisswasserbeständige Gelatine zu ergeben, Natriumchlorid und Natriumsulfat setzen bei Jod den Schmelzpunkt aber stark hinauf.

1) GRASSET: Einführung i. d. Gerbereiwissenschft. S. 61

2) GRASSER: ibid. S. 62

Tannierte Gelatine wird durch Jod und Brom ebenfalls stark in ihrem Schmelzpunkt erhöht und ist auch hier Jod wesentlich wirksamer als Brom. Da der Schmelzpunkt der ersteren über 100°, jener der Bromgelatine bei 55° liegt, benötigt auch die Hydrolysendauer 37 Stunden im ersten gegenüber $1\frac{1}{2}$ Stunden im letzteren Falle.

Die Schwefelgerbung vermag aber in keinem Falle die Konstanten der Gelatine bezw. der tannierten Gelatine zu vergrössern.

2. Gerbende Wirkung der Metallsalze

Die erste umfassende Prüfung aller Metallsalze auf ihre Gerbwirkung gegenüber Blösse wurde von *Schneider* u. *Simacek*[1] vorgenommen; die Gerbintensität wurde in dieser Untersuchung dahingehend festgestellt, wie sich die mit den Metallsalzen behandelte Blösse beim Kochen mit Wasser verhält. Je nachdem, ob hierbei ein vollständiges Gelatinieren, ein mehr oder weniger Gelatine-hältiger oder ein Gelatine-freier Absud erhalten wurde, konnten fünf verschiedene Gruppen aufgestellt werden. Diese entsprechen aber verschiedentlich nicht unseren praktischen Erfahrungen; so wird die Gerbwirkung von Eisen und Wismut jener von Calcium, Mangan und Kobalt, die Gerbwirkung von Aluminium jener von Magnesium, Strontium und Barium gleichgestellt. Wir wissen nun, dass die Basizität bezw. der saure oder neutrale Zustand einer Metallsalzlösung von wesentlichem Einfluss auf die Gerbintensität ist und muss daher bei der Bestimmung der letzteren der Zustand des Metallsalzes in Bezug auf seine Basizität und Neutralität streng berücksichtigt werden. Für unsere Untersuchung wurden daher jene Salze, welche in basische überführbar sind, (Cr, Fe, Al) als solche angewandt, alle anderen wurden durch Zusatz minimaler Alkalimengen neutral eingestellt, ausserdem wurden neutrale Alkalisalze als Zusätze benützt und konnten derart ganz verschiedene Resultate erzielt werden.

Für diese Untersuchung wurde wieder gewöhnliche und tannierte Blösse und Gelatine herangezogen und zeigen Tabellen III–VI die Ergebnisse. Vergleichen wir die Schmelzpunkt-und Schrumpfungs-Werte in diesen Tabellen, so erhalten wir folgende zwei Reihen und zwar 1. für S (gegenüber Gelatine):

$$\left\{\begin{array}{l} \text{Ag, Al, Au, Cd, Cr, Hg, Os, Pb, Pt, Sn, U} > \\ > \text{Fe} > \text{Ce} > \text{Cu} > \text{Zn, Mg} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Bi} > \text{Sr} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Ba} \end{array}\right.$$

und 2. für Sr (gegenüber Blösse):

1) Collegium 481, 368 (1911)

{Cr>Fe, Al>Tl>U, Pt>Zn>Pb>Bi, Cd>Ce, Mn>
>Sb>Cu>Co, Sn, Hg>Ti

Zu diesen zwei Reihen ist folgendes zu bemerken: Die Metallsalze gegenüber Blösse auf die Veränderung deren Schrumpfungstemperatur geprüft, ergeben nur bei Cr, Fe, Al, Tl, U, Pt und Zn Werte über 65°, also über der Schrumpfungstemperatur der Blösse. Dagegen verursachen alle Metalle mit Ausnahme des Ba eine Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatine und weist eine grössere Gruppe derselben Werte über 100° auf. Es ist also die Gelatine der Beeinflussung durch Metallsalze viel zugänglicher, als dies bei der Blösse derfall ist, letztere wird wohl durch die praktisch in Verwendung stehenden Metallsalze (Cr, Al, Fe) und den seltenen Metallen Tl, U und Pt stark gegerbt, von allen anderen, auch den eiweissfällenden Metallsalzen aber nicht derart umgewandelt, dass eine erhöhte Schrumpfungstemperatur sich zeigen würde.

Bei ein und demselben Metallsalz wird durch Salzzusätze der Schmelzpunkt der Gelatine wesentlich hinaufgeschoben, so z. B. bei Cersulfat durch Na_2SO_4 und Natriumacetat Aber auch die Konsistenz der behandelten Gelatine ist bei den einzelnen Metallsalzen verschieden bezw. wird sie durch Neutralsalze beeinflusst; so ergibt z. B. das Gemisch Cersulfat+Natriumacetat eine gallertige Gelatine, Cersulfat+Natriumsulfat dagegen eine steife, feste Gelatinefolie, beiderseits mit einem Schmelzpunkt von 75°. Ein Chlornatriumzusatz wirkt in grossem Ueberschuss häufig etwas verflüssigend, während Natriumacetat eine Schmelzpunkterhöhung zur Folge hat.

TABELLE III

Metallsalz	Gelatine			Blösse			tann. Blösse	tann. Gelatine	
	S	HD	K	Sr	HD	K	Sr	S	HD
$AlOHSO_4$	>100°	$5\frac{3}{4}^h$		75°	20^h		>100°	>100°	$>50^h$
+NaCl	140°								
$CeCl_3$	35-38°			59°	6^h	44%	54°	57°	
$CeSO_4$	30-31°			62°	$4\frac{1}{2}^h$	33%	62°	>100°	15′
+ NaCl	32°								
+ Na_2SO_4	75°								
+ Na acet.	75°								
+ K_2CO_3	37°								

$CoCl_2$	32°			55°	8^h		66°	80°	
+ $NaCl$	—								
+ Na_2SO_4	36°								
+ Na acet.	$37\frac{1}{2}$°								
$CrOHSO_4$	>100°			>100°	41^h		>100°	>100°	$>50^h$
+ $NaCl$	140°	$>10^h$							
Koreon M	>100°	$>50^h$	77%			100%			
$Cr_2(SO_4)_3$	59°			50°					
bas. Cr-Salze:									
14% Basiz.	86°			>100°					
23% ,,	99°			>100°					
33% ,,	>100°			>100°					
$CuSO_4$	45°	40′		53-57°	$1\frac{1}{2}^h$	30%	78°	>100°	$>50^h$
+ $NaCl$	47°								
+ Na_2SO_4	49°								
+ Na acet.	52°								
$CdSO_4$	30°	$>6^h$		62-63°	$2\frac{3}{4}^h$	41%	63°	70°	
+ $NaCl$	140°								
$FeCl_3$	94°	2^h		63°	20^h	40%			
$FeCl_3$ bas.	130°	20′							
$FeSO_4$ bas.	>200°	6^h		75°			80°	>100°	
$MnSO_4$	31°			$60\frac{1}{2}$-620°	$3\frac{1}{2}^h$	34%	82°	85°	
+ $NaCl$	37°								
+ Na_2SO_4	35°								
+ Na acet.	35°								

TABELLE IV

Metallsalz	Gelatine		Blösse			tann. Blösse	tann. Gelatine	
	S	HD	Sr	HD	K	Sr	S	HD
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	30°	20′	64-65°	$1\frac{3}{4}^h$	31%	68°	>100°	6^h
	>100° (Borax-Nachbehandlg.)							
$Bi(NO_3)_3$	33-34°		63°	5^h	50%	70°	100°	6^h
+ $NaCl$	34°							
+ Na_2SO_4	33°							
+ Na acet.	36°							

$ZnSO_4$	35-37°			67-69°	2^h	27%	76°	>100°	>50^h
+ NaCl	38°								
+ Na_2SO_4	36°								
+ Na acet.	36°								

TABELLE V

Metallsalz	Zusatz	Gelatine S
$BaCl_2$	Na acet.	33°
$CaCl_2$	" "	34°
$SrCl_2$	" "	36°
$NiSO_4$	NaCl	33°
	Na_2SO_4	33°
	Na acet.	37°
$MgSO_4$	NaCl	32°
	Na_2SO_4	37°
	Na acet.	38°

TABELLE VI

Metallsalz	Zusatz	Gelatine		Blösse	tann. Blösse
		S	HD	Sr	
$AgNO_3$		123°	10′	65°	
$AuCl_3$	NaCl	>135°	$4\frac{1}{2}^h$		
$Hg_2(NO_3)_2$		164°	1^h	55°	73°
$PtCl_4$	NaCl	166°	$3\frac{3}{4}^h$	72°	
$SnCl_2$	NaCl	>100°	20′	55°	77°
$UO_2(NO_3)_2$	NaCl	140°	25′	72°	
TiC_2O_4		ge-		50°	
Tl_2SO_4		löst		73°	
OsO_4		>135°	>20^h	90°	

3. Gerbende Wirkung der Metallbichromate

Lässt man Chromsäure auf organische Stoffe einwirken, so tritt bekanntlich unter Reduktion der ersteren eine Oxydation der letzteren ein; diese Oxydation kann zur völligen Zerstörung der organischen Substanz, zur sog. nassen Verbrennung derselben führen. Reguliert

man aber den Reaktionsverlauf derart, dass die Reduktion der Chromsäure unter milden Bedingungen vor sich geht und die sich bildenden basischen Chromsalze noch intakte Substanzen vorfinden, so führt dies manchmal zur Vereinigung der Chromsalze mit der organischen Substanz. Stellt letztere einen Eiweisstoff vor, so sprechen wir von einem Gerbvorgang, die sich bildende Substanz ist nach *Wilson*[1] eine Chromkollagen-Verbindung (Tetra-bis Octochromkollagenat). *Eder*[2] konnte auf diese Weise eine Chromgelatine mit einem Gehalte bis zu 22·5% Cr_2O_3 herstellen; welchen Umfang die hierbei auftretende Verbrennung der Eiweistoffe annimmt, konnten *Procter* und *Heal*[3] nachweisen und einen Wert von $\frac{1}{2}$% feststellen.

Wirkt Chromsäure z. B. auf Blösse ein, so tritt primär jene Adsorptionserscheinung ein, die wir aus dem Verhalten der Säuren gegenüber Gelatine und Haut genau kennen[4]; sekundär erst tritt eine Vereinigung der sich innerhalb der Haut zu basischem Chromsalz reduzierten Chromsäure mit der Hautsubstanz ein.

Lässt man Alkalibichromate auf Blösse einwirken, so tritt nur Adsorption, aber keine Gerbwirkung ein, indem die Blösse nach dem Auftrocknen erhärtet, sich aber nach *Lumière* und *Seyewetz*[5] nicht mehr zu Leim verkochen lässt. Es war nun von Interesse, Versuche anzustellen, wie sich Metallbichromate gegenüber Blösse verhalten und wurden zu diesem Zwecke Bichromate der Schwermetalle auf folgende Art hergestellt. Starke Lösungen der betreffenden Metallsalze ($FeCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Cr_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$, $CeCl_3$, $Bi(NO_3)_3$, $CoCl_2$) wurden mit NaOH bezw. NH_4OH oder Na_2CO_3 gefällt, die Niederschläge abfiltriert, gewaschen und solange in heisse, starke CrO_3-Lösung eingetragen, als noch deren Auflösung erfolgt. Nur bei $Bi(NO_3)_3$ konnte die weisse Fällung durch CrO_3 nicht in Lösung gebracht werden, sondern verwandelte sich in einen gelben, unlöslichen Niederschlag. Dieser wurde nun a) durch Salzsäure zur rotgelben Flüssigkeit gelöst; b) ein Teil dieser sauren Flüssigkeit wurde hierauf mit NaOH bis zur beginnenden Ausflockung anneutralisiert. Die klar

---

1) Vergl. Graesser, Einführung i. d. Gerbereiwissenschaft. S. 66
2) Photograf. Corresp. 1878
3) Journ. Soc. Chem. Ind. 248, 14 (1895)
4) Stiasny: Collegium 302, 1909
Mc Laughlin: J. A. L. C. A. 1920
Grasser: Collegium 609, 1, 1921
Meunier: Collegium 653, 299, 1924
5) Bull. Soc. Chem. 33, 1032, 1905

filtrierten Lösungen dieser Metallbichromate zeigen folgendes Verhalten: (Tabelle VII)

Dieses qualitativ-chemische Verhalten zeigt also, dass alle Bichromate sowohl das Anion als auch das Kation nachweisen lassen, dass also tatsächlich in Wasser dissoziierte Lösungen dieser amorphen, stark hygroskopischen Salze vorliegen.

TABELLE VII

Bichromat von	$BaCl_2$	Blei-acet.	NaOH	Na_2CO_3	NH_4OH	Besondere Reaktionen	Farbe, Löslichkeit
Fe	gelbe Fllg	gelb. Fllg.	rotbraun. Fällg.			$K_3Fe(CN)_6$: tiefblaue Fällg. KCNS: blutrote Färbg. $C_2H_2O_4$: reduziert zur braunen Flssgk.,	rotgelbe Flüssigkeit, in C_2H_5OH CH_3COCH_3 u. Essigäther löslich
Al	" "	" "	starke Fällg. im Ueberschuss lösl.	starke Fällg.	starke Fällg.	Na_2HPO_4: Fällg.	rotgelbe Flüssigkeit, in C_2H_5OH unlöslich.
Cr	bräunlich-gelbe Fällg.	bräunlich-gelbe Fällg.	starke braune Fällg., i. Ueberschuss löslich.	starke braune Fällg., i. Ueberschuss löslich.	wie vorher.		rotbraune Flüssigkeit, in C_2H_5OH unlöslich.
Zn	gelbe Fällg.	gelbe Fällg.	starke Fällg. i. Ueberschuss löslich.	wie vorher i. Ueberschuss unlösl.			rotgelbe Flüssigkeit, in C_2H_5OH wenig lösl.
Ce	" "	" "	" "	" "			rote Flüssigkeit, in C_2H_5OH leicht lösl.
Bi a) b)	" "	" "	hellbraune Fällg.	wie vorher		überschüssiges H_2O starke Fällg.	rotgelbe Flüssigk., in C_2H_5OH klar lösl.
Co	" "	" "	" "	" "			rotbraune Flüssigkeit, in C_2H_5OH etwas kösl.

TABELLE VIII

Diese Bichromate zu Gerbversuchen herangezogen, zeigen folgende Verhalten: In 4° Bè. starke Bichromat-Lösung wird die Blösse 2 Stunden lang eingelegt und hernach

Salz	a) getrocknet	b) mit Na_2CO_3-Lösg. nachbehandelt, gewaschen und getrocknet.	c) mit $Na_2S_2O_3$+HCl reduziert, gewaschen und getrocknet.
Fe	harte, aussen dunkle, innen rote, spröde Masse	wie vorher	innen und aussen hellbraunes, weiehes und reissfestes Leder.
Al	hellrotbraunes, ziemlich weiches, reissfestes Leder.	wie vorher, aber etwas weniger weich.	hellblaugraues, ziemlich weiches, reissfestes Leder.
Cr	hellrotbraunes, ziemlich weiches, reissfestes Leder.	schmutzigbraunes, ziemlich weiches, reissfestes Leder.	hellgraues, sehr weiche u. reissfestes Leder.
Zn	rotgelbes, zähes, mässig weiches, reissfestes, blössenartiges Leder.	wie vorher	weissgraues, weiches u. reissfestes Leder.
Ce	schmutziggelbbraun. zähes, hartes, reissfestes, blössenartiges Leder.	wie vorher	weissgraues, weiches u. reissfestes Leser.
Bi a)	Blösse löst sich vollst. auf.		
b)	schmutzigbraunes, weiches, nicht reissfestes Leder.	wie vorher	aussen schwarzes, innen graugrünes, weiches, ziemlich reissfestes Leder.
Co	rotgelbes, zieml. hartes, sehr reissfestes Leder.	wie vorher	hellgraues, weiches, reissfestes Leder.

Diese Aufstellung zeigt, dass alle Metallbichromate auf die Blösse einwirken gelassen und a nn der Reduktion unterzogen, volle Gerbwirkung aufweisen, welche insbesondere auf das Chrom zurückzuführen ist, bei der aber überall auch noch die Wirkung des Kations zur Geltung kommt, so dass man von einer Kombinations-Gerbung des Chroms und eines zweiten Metalles sprechen kann.

Die Bichromate an und für sich zeigen nur beim Aluminium Chrom-und Wismut-Salz insofern eine gewisse gerbende Eigenschaft als sie ein weiches, lederähnliches Produkt ergeben, alle anderen untersuchten Salze ergeben nur Produkte, die einer mit Chromsäure imprägnierten, aufgetrockneten Blösse ähnlich sind. Auch ein Nach-

behandeln der mit Metallbichromat imprägnierten Blössen mit einer Natriumcarbonat-Lösung verursacht keine bessere Gerbwirkung.

Um den Gerbeffekt der Metallbichromate vor und nach der Reduktion gegenüber Blösse zahlenmässig festzustellen, wurden diese Proben nun der Hydrolyse unterworfen und zeigt Tabelle IX die Resultate.

TABELLE IX

Bichromat von	nach der Behandlung mit		
	Na_2CO_3-Lösung	$Na_2S_2O_3$-Lösung	
Al	$1\frac{1}{2}$ Stunden	$26\frac{1}{2}$ Stunden	
Fe	$7\frac{1}{2}$ 〃	>110 〃	
Cr	80 〃	>120 〃	noch völlig unverändert
Co	$8\frac{1}{2}$ 〃	40 〃	
Ce	5 〃	50 〃	
Zn	3 〃	30 〃	

Diese Zusammenstellung zeigt folgendes: Eine Gerbwirkung der entsäuerten Stücke konnte nur bei Chrombichromat festgestellt werden, welches der damit behandelten Blösse einen Hydrolysenwiderstand von 80 Stunden entgegensetzte. Die anderen Bichromate zeigten je nach ihrem Säuregehalt eine Hydrolysendauer von $1\frac{1}{2}$ bis $8\frac{1}{2}$ Stunden, welche aber nicht wesentlich grösser war, als dies bei unbehandelter Blösse derfall ist.

Von den reduzierten Lederstücken, die also einer kombinierten Gerbung aus Chrom einerseits, aus Aluminium, Eisen, Chrom, Kobalt, Cer und Zink anderseits entsprechen, zeigten jene des Aluminium-und Zink-Salzes nur solche Werte, die dem gewöhnlichen chromgaren Leder gleichkamen. Höhere Werte wiesen Kobalt und Cer, sehr hohe dagegen Chrom und Eisen auf und konnte bei den letzteren selbst nach einer 110 bezw. 120-stündigen Hydrolysendauer noch keine merkliche Hydrolyse festgestellt werden.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass alle Bichromate im Zweibadverfahren (nach der Reduktion) kombinierte Metall-Chrom-Leder von erhöhter Hydrolysen-Festigkeit ergeben und dass selbst das chromsaure Chrom die chromsauren Alkalien in ihrer Wirkung übertrifft.

GERBVERSUCHE MIT GELATINE

Dieselben Lösungen der Metallbichromate, die oben auf ihre

gerbende Wirkung gegenüber Blösse untersucht worden waren, wurden nun auch 24 Stunden lang auf gequollene Gelatineblättchen einwirken gelassen und diese hernach in bezug auf ihre Gerbwirkung durch Bestimmung des Schmelzpunktes und der Hydrolysendauer näher untersucht. Der Schmelzpunkt wurde schliesslich bei den nur mit den Bichromaten imprägnierten Folien und nach deren Behandlung mit Thiosulfat + Salzsäure festgestellt; Tabelle X zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung.

TABELLE X

Bichromat	getrocknete Folie		mit $Na_2S_2O_3$ + HCl reduz. Folie	
	S	HD	S	HD
Fe	>100°	30 Min.	>100°	>70 Stunden
Al	67°	—	67°	20 "
Cr	>100°	>60 Stund.	>100°	>70 "
Co	65°	—	>100°	9½ "
Ce	96°	—	>100°	9½ "
Zn	56°	—	>100°	24 "

Vergleicht man diese Resultate mit jenen, die bei der Blösse ermittelt wurden, so kann man einige Unterschiede in der Gerbwirkung zwischen Blösse und Gelatine feststellen; während bei der Blösse die mit Thiosulfat und Salzsäure nachbehandelten (reduzierten) Stücke für Aluminium der niedrigste Hydrolysenwert erhalten wurde, ihm Zink sehr nahe kam, Kobalt und Cer aber wesentlich höhere Werte aufwiesen, zeigte bei der Gelatine Aluminium einen höheren Wert als Kobalt und Cer. Die nicht reduzierten Gelatinefolien wiesen bei Zink, Aluminium und Kobalt mässig erhöhte Schmelzpunkte gegenüber der unveränderten Gelatine (S = 33°) auf, Cer schmolz erst nahe beim Siedepunkt des Wassers, Eisen und Chrom zeigte über 100° liegende Schmelzpunkte. Durch die Reduktion dieser mit Bichromat behandelten Folien wurde der Schmelzpunkt überall auf über 100° erhöht, mit Ausnahme der Aluminium-Gerbung.

4. Gerbende Wirkung von Teerfarbstoffen

Nach *Stiasny*[1] sind Gerbung und substantive Färbung über-

1) Collegium 117 u. 289 (1908)
Vergl. ferner: *Zacharias*: Z. f. angew. Chem. 1645 (1907),
Herzog u. *Adler*: 178 (1908)

einstimmende physikalische Prozesse. Wenn dies zutrifft, muss auch der physikalische Zustand der gegerbten und gefärbten Gelatine ein ähnlicher sein und soll die vorliegende Untersuchung mit Hilfe der Schmelzpunktsbestimmung feststellen, wie sich in dieser Beziehung die mit Teerfarbstoffen behandelte Gelatine verhält. Zu diesem Zwecke wurden 5% ige, wässerige Lösungen von basischen, sauren und substantiven Teerfarbstoffen 24 Stunden auf Gelatineblättchen einwirken gelassen und diese hernach der Schmelzpunktsbestimmung unterworfen. Wie Tabelle XI zeigt, verursacht keiner der Teerfarbstoffe eine Erhöhung des Schmelzpunktes, im Gegenteil bewirken die sauren und substantiven sogar eine leichte Erniedrigung desselben, was wohl auf die Gegenwart der anorganischen Salze zurückzuführen ist, da alle sauren und die meisten substantiven Teerfarbstoffe solche Salze als Stellungsmittel enthalten.

Eine weitere Versuchsreihe sollte nun den Fall untersuchen, wie sich die Teerfarbstoffe (5% ige Lösung 24 Stunden lang behandelt) als "kombinierte Gerbmittel" verhalten, wenn sie z. B. auf der mit Tannin grundierten Gelatine (5% ige Tanninlösung + 15 NaCl 48 Stunden lang behandelt) als "Nachgerbstoff" angewandt werden. Hierbei konnte die überraschende Tatsache festgestellt werden, dass die durch Tannin gegerbte Gelatine, welche einen durchschnittlichen Schmelzpunkt von 33°C aufweist, in den meisten Fällen einen merklich höheren Schmelzpunkt erlangt, wenn sie hernach mit den Teerfarbstoffen nachbehandelt (nachgefärbt bezw. nachgegerbt) wurde. Aus Tabelle XII sind diese Ergebnisse ohneweiters ersichtlich und zeigen sie Differenzen von 8 bis 18 Graden, welche also der Gerbwirkung (chem.-physikal. Veränderung) des Farbstoffe zuzuschreiben ist. Hiermit ist es bewiesen, dass selbst die geringen Mengen der Teerfarbstoffe, welche ein Färben der Gelatine verursachen, eine wesentliche Erhöhung des Schmelzpunktes verursachen. Wir wissen ferner, dass pflanzliche Gerbstoffe bei ihrer Gerbwirkung gegenüber Gelatine dessen Schmelzpunkt kaum beeinflussen, Formaldehyd dagegen hierbei den Schmelzpunkt wesentlich erhöht. Da aber Formaldehyd als echter Gerbstoff aufzufassen ist, der sich chemisch an die Aminosäuren der Haut bindet,[1] muss wohl auch die Gerbwirkung der Teerfarbstoffe als chemische Reaktion aufgefasst werden, bei der allerdings eine Vorbehandlung (Vorgerbung) der Gelatine mit Tannin erforderlich ist, um jene Gerbintensität zu erreichen, die eine

1) Collegium 608, 565 u. 612, 169

Schmelzpunktserhöhung der Teerfarbstoff-Gelatine-Tannin-Verbindung verursacht. Ob in diesem Falle der Kombinationsgerbung das Farbstoffmolekül an das Eiweiss-oder Tannin-Molekül oder vielleicht an das Tannineiweissmolekül angelagert ist, kann durch diesen Versuch allerdings nicht festgestellt werden, doch scheint der niedere Schmelzpunkt der Gelatine-Farbstoffverbindung dafür zu sprechen, dass sich der Farbstoff mehr an das Tannin anlagert. Die Affinität der basischen Farbstoffe zum Tannin würde für diese Annahme sprechen, die vorliegende Untersuchung hat aber gezeigt, dass die basischen Teerfarbstoffe insofern keine bevorzugte Rolle spielen als die höchsten Schmelzpunkte sowohl beim basischen Safranin als auch beim sauren Alizarindirektblau festgestellt wurden. Die Frage nach der Art der Farbstoffbindung an die Gelatine muss daher noch offen bleiben und sollen weitere Versuche mit Gelatine, die mit anderen gerben-Stoffen vorgegerbt worden ist, der Frage näher zu kommen trachten.

TABELLE XI

Farbstoff	S	Farbstoff	S
a) basische:		b) saure:	
Vesuvin	36°C	Wasserblau	32°C
Methylenblau	35°	Chinolingelb	31°
Auramin	33°	Säuregrün	34°
Rhodamin	36°	Säureviolett	34°
Safranin	34°	Orange	34°
Corvolin	36°	Nigrosin	32°
Phosphin	37°	c) substantive:	
Euchrysin	36°	Naphtaminblau	32°
Kristallviolett	35°	Columbiagrün	35°
Methylviolett	35°	Pyramingelb	34°
Chrysoidin	35°	Naphtaminorange	34°
Lederschwarz	36°	Naphtaminbraun	33°
Aurophosphin	35	Diaminscarlet	35°

TABELLE XII

Tannierte Gelatine, nachbehandelt mit:	S	Tannierte Gelatine, nachbehandelt mit:	S
Pyraminorange	39°C	Auramin	46°C

Wollbraun	45°	Safranin	52°
Acetopurpurin	40°	Corvolin	45°
Naphtamingelb	40°	Rheonin	44°
Oxamindunkelrot	40°	Methylenblau	44°
Dianildunkelrot	40°	Nigrosin	43°
Dianildirektgelb	43°	Chinolingelb	39°
Oxaminviolett	44°	Orange	42°
Malachitgrün	41°	Alizarindirektblau	55°
Vesuvin	45°	Azophosphin	45°
Kristallviolett	43°	Säurechrombraun	39°
		—— ——	33°

Anschliessend an diese Versuche wurden noch einige solche mit Blösse unternommen, um die Wirkung von Teerfarbstoffen auf erstere im Vergleich zur Wirkung auf die Gelatine zu bringen; Tabelle XIII zeigt die Ergebnisse.

Tabelle XIII

Farbstoff	gewöhnlich Blösse			tannierte Blösse		
	HD	Sr	K	HD	Sr	K
Wasserblau	6 St.	60°	32%	9 St.	82°	36%
Chinolingelb	5 ″	61°	46%	11 ″	77°	27%
Säuregrün	5½ ″	62°	42%	12 ″	81°	25%
Nigrosin	10 ″	58°	47%	15 ″	82°	33%
Naphtaminblau	—	—	—	8 ″	75°	33%
Pyramingelb	—	—	—	18 ″	80°	34%
Diaminscarlet	—	—	—	14½ ″	76°	37%
Oxamindunkelrot	—	—	—	17 ″	80°	28%
Oxaminviolett	—	—	—	15½ ″	77°	26%

Diese Uebersicht zeigt, dass auch die Schrumpfungstemperatur der Blösse durch die sauren Teerfarbstoffe herabgesetzt wird, wohl aber eine erhöhte Hydrolysendauer und gesteigerte Perzentsätze nach der Kochprobe (mit Ausnahme von Wasserblau) feststellbar sind. Blösse stellt also zur Prüfung auf die Gerbfähigkeit der Teerfarbstoffe kein so brauchbares Objekt vor, als dies bei tannierter Gelatine derfall ist.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten von Teerfarbstoffen, wenn sie auf Metallsalz-gebeizte (vorgegerbte) Gelatine zur Nachgerbung

kommen; Aluminium-und Cer-Gelatine wurden durch eine solche Nachgerbung in ihrem Schmelzpunkt gehoben, unverändert blieb nur Zinkgelatine, Kupfergelatine wurde nur durch Alizarindirektblau im Schmelzpunkte hinaufgesetzt und zeigt Tabelle XIV diese Versuchsergebnisse.

TABELLE XIV

Teerfarbstoff	$AlOHSO_4$	$CuSO_4$	$CeCl_3$	$ZnSO_4$
Dianildirektgelb	>100°	47°	100°	37°
Vesuvin	83°	45°	46°	37°
Auramin	90°	43°	35°	37°
Safranin	85°	55°	34°	37°
Alizarindirektblau	>100°	75°	54°	37°
....	53°	65°	39°	37°

Unter den Teerfarbstoffen zeichnet sich u. a. die *Pikrinsäure* (Trinitrophenol) als gerbender Stoff aus und lässt sich damit Blösse rasch in ein sattgelb gefärbtes Leder verwandeln, das aber schwierig zu Fetten ist, abfärbt und intensiv bitter schmeckt, so dass es für gewöhnlich nicht praktisch verwertbar ist. Trotzdem wurde durch das D. R. P. 16771 die Herstellung eines Leders geschützt, dessen gerbender Stoff ein Gemisch aus Pikrinsäure, Salizylsäure, Borsäure und Glyzerin vorstellt (sog. Transparentleder)[1]. Pikrinsäure in wässeriger bezw. anderer Lösung auf Gelatine und Blösse einwirken gelassen, zeigt deutliche Gerbwirkung, wie aus den Werten der Tabelle XV ersichtlich ist. Setzt man der wässerigen Pikrinsäure-Lösung Salze hinzu, so tritt nur bei Natriumchlorid eine Erhöhung

TABELLE XV

Lösungsmittel	Gelatine		Blösse			
	gewöhnl.	tann.	gewöhnl.		tann.	
	S	S	Sr	HD	Sr	HD
H_2O	70°	82°	53°	50′	55°	50′
CH_3OH	42°	—	—	—	—	—
C_2H_5OH	41°	—	—	—	—	—
Aceton	30°	—	—	—	—	—

1) Grasser: Synthet. Gerbstoffe (Berlin 1920) S. 54

des Schmelzpunktes ein, alle anderen Salze setzen ihn herab, besonders wenn sie in grossem Ueberschuss angewandt werden (Tabelle XVI).

TABELLE XVI

	NaCl	Na_2SO_4	Na acet.	$NaNO_3$	KNO_3	KI	KBr	K_2SO_4	K_2CO_3
Mässiger Salz-Zusatz	85	66	35	geschmolzen				33	—
Salz-Zusatz im Ueberschuss	32	39	39	—	—	—	—	—	39

Die hier verzeichnete Verflüssigung der Gelatine bei Zimmertemperatur unter Anwendung von $NaNO_3$, KNO_3, KI und KBr ist bei den Salzen KNO_3, NH_4NO_3, KCNS und $ZnCl_2$ bereits früher festgestellt worden[1] und zeigt diese Versuchsreihe, dass die verflüssigende Eigenschaft dieser Salze grösser ist, als die Schmelzpunktserhöhende Eigenschaft der Pikrinsäure.

5. Gerbende Wirkung des Tannins

Der stark gerbenden Wirkung aller Pflanzengerbstoffe steht als charakteristisches Merkmal die geringe Beeinflussung des Schmelzpunktes der mit denselben behandelten Gelatine gegenüber. Die gegerbte Blösse weist hingegen eine erhöhte Schrumpfungstemperatur, eine hohe Hydrolysendauer und einen nur mässig erhöhten perzentuellen Wert bei der Kochprobe auf. Setzt man der wässerigen Tanninlösung aber Salze hinzu, so tritt bei Na_2SO_4 und Natriumacetat eine deutliche, bei K_2CO_3 eine sehr bedeutende Schmelzpunktserhöhung der Gelatine ein. Kondensiert man Tannin in saurer Lösung mit Formaldehyd zu Methylenditannin und löst letzteres in Alkohol, setzt etwas Wasser hinzu und lässt diese Lösung auf Gelatine einwirken, so erhält man eigentümlicherweise eine leichte Schmelzpunktsherabsetzung (32°); Tabelle XVII weist die Resultate dieser Versuchsreihe auf.

TABELLE XVII

	Gelatine		Blösse		
Zusatz	S	HD	Sr	HD	K
—	34-36°	1 Min.	79-83°	>70 St.	38%
NaCl	36°				
Na_2SO_4	31°				
Na acet.	42°				
K_2CO_3	>100°				

1) Collegium 657, 23, (1925)

Inwieweit tannierte Blösse bezw. tannierte Gelatine sich bei der Nachgerbung mit anderen gerbenden Stoffen verhält, kann aus den weiteren Besprechungen dieser Arbeit ersehen werden.

6. Gerbende Wirkung der Pflanzengerbstoffe

Um zu untersuchen, ob sich ausser der Galläpfelgerbsäure (Tannin) auch die anderen pflanzlichen Gerbstoffe gegenüber Gelatine und Blösse ähnlich verhalten, wurden acht verschiedene Gerbstoffextrakte für diese Untersuchung herangezogen und konnten ähnliche Verhältnisse wie bei Tannin festgestellt werden; eine merkliche Erhöhung des Schmelzpunktes verursachte nur Gambir. Die Schrumpfungstemperatur betrug ebenfalls 75 bis 87°, nur Gambir machte hier eine Ausnahme, indem es den kleinsten Wert ergab. An Quebracho wurde schliesslich der Einfluss der Salze auf den Schmelzpunkt der Gelatine untersucht und konnte auch hier ganz gleich, wie bei Tannin, eine wesentliche Erhöhung desselben festgestellt werden.

Tabelle XVIII

	Gelatine S	Blösse Sr
Eichenholz	33½°	75°
Gambir	51½°	67°
Hemlock	34½°	81°
Kastanie	34½°	87°
Mangrove	34°	83°
Mimosa	34½° Zusatz	86°
Quebracho	34½° { $NaCl$ ...... 35°, Na_2SO_4 .... 39°, Na acet. ... 44°, K_2CO_3 .... 95°	86°
Sumach	34½°	81°

7. Gerbende Wirkung der synthet. Gerbstoffe

Von den praktisch in Verwendung stehenden synthetischen Gerbstoffen wurden hier Neradol D, Neradol ND und Ordoval G auf ihr Verhalten gegen Gelatine und Blösse untersucht und konnte übereinstimmend festgestellt werden, dass ihre hohe Gerbintensität sowohl gegenüber Gelatine als auch Blösse deutlich zum Ausdruck kommt. Salzzusätze verhielten sich auch hier verschieden, indem

sie sowohl eine Erhöhung als auch eine Erniedrigung der Werte zur Folge hatten; aus Tabelle XIX können die Ergebnisse dieser Untersuchung ersehen werden.

Tabelle XIX

		Gelatine			Blösse			
		gewöhnlich		tanniert	gewöhnlich		tanniert	
		S	HD	S	Sr	HD	Sr	HD
Neradol D	— —	100°	1′	36°	—	>8 St.	—	—
	+NaCl	39°	—	32°	65°	¾ ″	73°	¾ St.
Neradol ND	— —	45°	1′	—	—	24 ″	—	—
	+NaCl	95°	—	35°	66°	1 ″	75°	1 ″
Ordoval G	— —	>100°	30′	33°	74°	5¾ ″	77°	6 ″
	+NaCl	98°	—	—	—	—	—	—

8. Gerbende Wirkung des Cellulose-Extraktes

Das eigentümliche Verhalten des Cellulose-Extraktes, die Gelatine zu fällen, von Hautpulver aufgenommen zu werden und gegen Blösse ein gewisses Gerbvermögen aufzuweisen, zeigt sich auch in der vorliegenden Prüfung. Der Zusatz der Salze übt ähnliche Einflüsse aus, wie dies bereits früher bei den pflanzlichen Gerbstoffen festgestellt wurde und kommt der saure (hydrolysierende) Einfluss der Cellulose-Extrakte besonders dadurch zum Ausdruck, dass Kaliumkarbonat eine ganz bedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes der Gelatine bewirkt. Trocknet man aber die mit Cellulose-Extrakt gegerbte Gelatine vollständig auf und bestimmt von der wiedergequollenen Gelatine den Schmelzpunkt, so beträgt dieser nunmehr 33 bis 42°.

Tannierte Blösse mit Cellulose-Extrakt nachgegerbt, zeigt ebenfalls eine deutliche Zunahme der Schrumpfungs-Temperatur. (Vergl. Tabelle XX)

Die Wirkung des Cellulose-Extraktes als *Nachgerbstoff* konnte bereits seinerzeit von *Grasser*[1] bei der Eisengerbung festgestellt werden; in der vorliegenden Untersuchung sollte dieser Nachgerbeeffekt noch bei anderen Metallsalz-Gerbungen geprüft und die kom-

1) Z. f. Leder-u. Gerberei-Chem. I, 9 S. 259
Collegium 1922, S. 383

biniert gegerbten Blössen durch Bestimmung der Schrumpfungs-Temperatur auf ihre Gerbintensität untersucht werden. Wie Tabelle XXI zeigt, ergeben alle Salze mit Ausnahme von Silber, Uran und Thallium durch diese Cellulose-Extrakt-Nachgerbung wesentlich erhöhte Schrumpfungs-Temperaturen und erfährt auch hier wieder die mit Eisenchlorid vorgegerbte Blösse eine maximale Schrumpfungs-Temperatur-Erhöhung von 19 Graden.

TABELLE XX

Schmelzpunkt der Gelatine	Zusatz	Schrumpfungstemp. der Blösse	Schrumpfungstemp. d. tann. Blösse
32°	—	62°	69°
32°	NaCl	—	—
35°	Na_2So_4	—	—
38½°	Na acet.	—	—
38°	5% K_2CO_3		—
>140°	10% 〃	63°	—
	20% 〃		—
	40% 〃	53°	—

TABELLE XXI

Blösse gegerbt mit:	Sr	nachgegerbt mit:	Sr
$AgNO_3$	65°	Cellulose-Extrakt	55°
$PtCl_4$	72°		75°
$UO_2(NO_3)_2$	72°		69°
$Hg_2(NO_3)_2$	55°		65°
$SnCl_2$	55°		68°
$FeCl_3$	50°		69°
$FeSO_4$	62°		65°
$SbCl_3$	60°		64°
$TlCl_3$	73°		66°
$TiKC_2O_4$	50°		65°

Anhang: Einfluss der Ultraviolett-Strahlen

Der vorliegenden Untersuchung lag die Annahme zugrunde, dass die mit Hilfe der Quarzlampe erzeugten, *nicht* filtrierten (direkten)

Ultraviolett-Strahlen auf die mit Jod, Brom, Schwefel und Bichromaten behandelte Gelatine und Blösse einwirken gelassen, einen reduzierenden Einfluss auslösen und eine erhöhte Gerbintensität mancher Gerbstoffe zur Folge haben werden. Um dies festzustellen, wurden die aus den Bichromat-Lösungen kommenden Blössenstücke ohne Nachbehandlung mit Sodalösung im feuchten Zustande den Ultraviolett-Strahlen ausgesetzt und zwar 8, 16 und 32 Stunden lang. Es konnte hierbei festgestellt werden, dass Al und Zn die geringste, Fe und Co eine mittlers und Ce und Cr eine sehr starke Gerbwirkung aufweisen. Die hier nach der Ultraviolett-Strahlen-Behandlung erzielten Hydrolysenwerte übertrafen diejenigen ohne der Ultraviolett-Strahlen-Einwirkung nur bei Cr und Ce wesentlich, womit einerseits die echte Gerbwirkung dieser zwei Salze, andererseits die Wirkung der Ultraviolett-Strahlen auf die an und für sich kaum bezw. mittelmässig stark gerbenden Ce bezw. Cr-Bichromate erwiesen ist. Bemerkt sei noch, dass *äusserlich* diese Ultraviolett-Strahlen-Behandlung keine Veränderung der Blössenfarbe von rot in grün in dieser kurzen Versuchszeit zur Folge hat, dass aber die Wirkung der Strahlen durch die ganze Blössendicke eine effektive ist, da bei einer nur äusserlichen, durch direkte Bestrahlung erzielten Veränderung der Salze die Hydrolyse der Blösseninnenteile rasch eingesetzt hätte und zumindestens eine Spaltung der Blössenstücke nach kurzer Hydrolysendauer eingetreten wäre.

Die Wirkung der Ultraviolett-Strahlen auf die mit Bichromat behandelten Gelatineblättchen konnte auch überall festgestellt werden, in dem einerseits auch beim Aluminium-Salz der Schmelzpunkt auf über 100° gehoben wurde, andererseits die Hydrolysendauer beim Cr- und Ce-Salz über 60 Stunden lag, jene der anderen Bichromate 2–4 Stunden betrug gegenüber der unbehandelten Gelatine, welche bekanntermassen in siedendem Wasser sofort schmilzt. Diese Ultraviolett-Strahlen-Behandlung stimmt mit jener der Blössenstücke insofern gut überein, als auch hier das Cersalz dem Chromsalz in seiner Gerbwirkung am nächsten kam, dagegen das Eisensalz eine wesentlich geringere Hydrolysendauer aufwies.

Bei den mit Jod und Brom behandelten Blössen konnte deren Bestrahlung mit der Lampe keine erhöhte Gerbintensität hervorrufen, was hier vor allem auf das Unterlassen der Entsäuerung dieser Versuchsstücke zurückzuführen ist. Diese Bestrahlung vermochte daher selbst bei 32 stündiger Dauer nicht die schädigende Wirkung

der vorhandenen Säure aufzuheben und nur die ansteigenden Hydrolysenwerte *bei längerer Bestrahlung konnte* hier den tatsächlich vorhandenen gerbenden Einfluss derselben feststellen.

Die Bestrahlung der beiden Schwefelleder vermochte nur eine relative Zunahme der Gerbintensität hervorzurufen, die wieder durch die fehlende Entsäuerung grossenteils entwertet wurde. Immerhin vermochte aber auch hier eine Verlängerung der Bestrahlung eine deutliche Erhöhung der Gerbintensität nach sich zu bringen. Tabelle XXII zeigt die Resultate dieser Bestrahlung und beziehen sich die Zahlen bei Jod, Brom und Schwefel auf eine 8 (16, 32) stündige Behandlung mit den Strahlen. Bezüglich dieser Strahlenwirkung sei noch bemerkt, dass sie bislang gerbereichemisch nur für analytische Zwecke vorgeschlagen wurde,[1] als photosynthetisches Mittel wurde sie vom Verfasser aber auch noch für andere gerbereichemische Wirkungen herangezogen, über welche im später zu veröffentlichenden, zweiten Teil dieser Arbeit berichtet werden wird.

Tabelle XXII

	Blösse	Gelatine	
Bichromat von:	HD	S	HD
Al	12^h	>100°	3^h
Fe	50^h	>100°	4^h
Cr	$>190^h$	>100°	$> 60^h$
Co	9^h	>100°	3^h
Ce	$>100^h$	>100°	$>60^h$
Zn	6^h	>100°	2^h
J	$6, (14, 17)^h$	—	—
Br	30′, (40′, 60′)	—	—
$S+CS_2$	$2, (2\frac{1}{2}, 2\frac{1}{2})^h$	—	—
$Na_2S_2O_3$ + Milchs.	$4\frac{1}{2}, (9, 9)^h$	—	—

1) Collegium 565 (1925); 1 (1926); 12 u. 426 (1927)

1. Ein neuer qual.-chem. Nachweis von Sulfitcellulose-Extrakten

(**Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.**)

(**VII. Mitteilung**)

Von

Prof. Dr. G. Grasser

Der Nachweis von Sulfitcellulose-Extrakten als Beimengung zu den pflanzlichen Gerbstoffextrakten stösst heute noch auf Schwierigkeiten. Die übliche Procter — Hirst'sche Reaktion[1] ist unzuverlässig, wie dies aus vielen Untersuchungen hervorgeht,[2] indem sie auch dort ein positives Resultat zu geben vermag, wo z.B. faulendes Holz der Extraktion unterworfen oder wo Sulfite zur Beförderung der Extraktion herangezogen worden waren ; in beiden letztgenannten Fällen geht Ligninsubstanz in Lösung, die nun die bekannte Fällung mit salzsaurem Anilin bewirkt.

Der elektroosmotische Nachweis der Sulfitcellulose-Extrakte nach GRASSER[3], wobei das anodische Dialysat sowohl die Schwefelsäure — Reaktion als auch die Fällung mit salzsaurem Anilin aufweist, hat sich bisher in allen Fällen als sehr empfindlich und eindeutig erwiesen, doch erfordert dieses Verfahren eine kleine elektroosmotische Apparatur.

Es wurde festgestellt, dass Sulfitcellulose — Ablaugen beachtenswerte Mengen von Vanillin enthalten und können erstere zur techni-

---

1) Collegium 1909, 185

2) Becker : Collegium 1912, S. 613
Small : „ 1913, S. 167
Baldracco : „ 1913, S. 251
Moeller : „ 1914, S. 152, 382
„ „ 1916, S. 557
Gansser : „ 1914, S. 324
Hodes : „ 1914, S. 384
„ „ 1916, S. 393
Loveland : J. A. L. C. A. Bd. 8, Heft 3 S. 3 (1913)
Grasser : Z. f. Leder -u. Gerbereichem. Bd. 1, Heft 11/12 (Sept. 1922)

3) Collegium 1920 S. 17

schen Gewinnung des letzleren herangezogen werden.[1] Dieses Verfahren beruht darauf, dass die eingedampften Ablaugen erst der alkalischen Oxydation unterworfen werden, worauf dem angesäuerten Oxydationsprodukt mit Aether das Vanillin entzogen wird.

GRASSER[2] hat nun die bekannte Phloroglucin — Reaktion der Gerbstoffe, nach welcher die Auszüge von Eichenholz, Gambir, Kastanienholz, Maletto, Mimosa und Valonea eine deutlich violette Färbung auf Fichtenholz geben und welche auf der Bildung eines violettgefärbten Reaktionsproduktes zwischen dem Phloroglucin der genannten Gerbstoffe und dem Vanillin des Fichtenholzes beruht, abgeändert und an Stelle des Fichtenholzes eine alkoholische Vanillinlösung bezw. ein damit behandeltes Filterpapier empfohlen.

Kombiniert man nun den letzteren Nachweis mit dem erstgenannten Verfahren der Vanillin-Gewinnung aus Sulfitcellulose-Extrakt, so kann man durch Anwendung einer Phloroglucinlösung folgenden qualitativen Nachweis von Sulfitcellulose — Extrakt bewerkstelligen :

Etwa 10 ccm des zu untersuchenden Gerbstoffextraktes verdünnt man mit der 3 bis 4 fachen Wassermenge, macht mit einer etwa 10 %igen NaOH — Lösung deutlich alkalisch und kocht diese Mischung unter Rühren in einer Porzellanschale etwa 10 Minuten lang. Man säuert nun mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) an und kocht kurz, um durch Hydrolyse der Gerbstoffe deren unlösliche Abscheidung zu erreichen. Man kühlt nun ab, filtriert vom abgeschiedenen Gerbstoff und schüttelt das saure Filtrat mit etwa 5 ccm Aether kräftig aus. Durch kurzes Ruhenlassen und eventuellen Zusatz einiger Tropfen Alkohol tritt rasch eine Trennung der ätherischen und wässerigen Lösung ein. Erstere zeigt je nach dem Verlauf der Hydrolyse und der Art des Pflanzengerbstoffes eine gelbe bis hellbraune Färbung. Man zieht nun die ätherische Lösung mit Hilfe einer Pipette ab, bringt sie mit 1 — 2 ccm einer 1 %igen alkoholischen Phloroglucinlösung zusammen und setzt 2 — 3 ccm konz. Salzsäure hinzu. War nun dem Gerbstoffextrakt Sulfitcellulose — Extrakt beigemengt, so tritt eine deutliche Rotfärbung der Lösung ein. Diese Färbung zeigt sich bereits sehr deutlich bei einer Beimen-

---

1) Kürschner : Journn. pr. Chem. 1928 S. 238
Chem. Ztg. (Chem. techn. Uebers.) 1928. S. 104
Chem. Ztg. 1928 S. 766

2) Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, 4, 224 (1928)

gung von 5 % Sulfitcellulose — Extrakt zum Gerbstoffextrakt und nimmt mit steigender Menge des ersteren an Intensität zu. Da ein Verschneiden der pflanzlichen Gerbstoffextrakte mit Sulfitcellulose — Extrakt unter der genannten Grenze wohl kaum von praktischem Wert wäre, wird diese rasch ausführbare Reaktion überall dort ein eindeutiges positives Resultat ergeben, wo tatsächlich Sulfitcellulose — Extrakt zugegen ist. Dieselbe Untersuchung bei einer Reihe reiner Pflanzengerbstoff — Extrakte durchgeführt, ergab überall ein negatives Resultat.

2. Ultraviolett-Strahlen und ihre gerbereichemische Anwendung

Von

Prof. Dr. G. Grasser

Die von der Analysen-Quarzlampe erzeugten Strahlen dienen heute schon vielfach analytischen Zwecken, insbesondere findet diese Lampe aber für Vorproben auf mannigfachem Gebiete Anwendung. Sie wird bis jetzt zur Prüfung von Mineralien, Farben, Edelsteinen, organischen Verbindungen, ferner in der Textil-, Gummi-, Farben-, Brennstoff- und Zucker-Industrie, in der Pharmazie, Medizin, Biologie, Lebensmittel-, gerichtlichen und Photo-Chemie empfohlen.[1] Das ursprünglich nur durch Schätzung von Farbton und Intensität der Lumineszenz erzielte qualitative Ergebnis konnte neuerdings mit Hilfe des Zeiss'schen Stufen-Photometers einer exakteren Beurteilung zugeführt werden, so dass man bereits von einer zum Teil echten qualitativen Begutachtung, bei vereinzelten Fällen sogar von quantitativer Ermittlung sprechen kann.

In der vorliegenden Untersuchung soll auf einige qualitative und photosynthetischen Ergebnisse kurz eingegangen werden, welche Verfasser bisher bei seinen Untersuchungen erzielte; über die gerbbefördernde Wirkung bei einigen Versuchen wurde bereits früher kurz berichtet.[2]

1) Vergl: DANCKWORTT, Lumineszenz-Analyse (Leipzig 1928)

2) GRASSER-SUN TAU: Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, 4, 127 (1929)

1) *Qualitative Anwendung.*

Die filtrierten (nicht sichtbaren) Ultraviolett-Strahlen, wie sie von der Quarzlampe beim Schliessen des Filterglases zur Verfügung stehen, auf Leder verschiedener Gerbung einwirken gelassen, zeigen deutliche Unterschiede. Es konnte festgestellt werden, dass hornige Stoffe (Keratin), z. B. die Fingernagelsubstanz, ferner die Narbenseite der tierischen Haut stark blauviolette Lumineszenz zeigen. Aber auch die Blösse als solche bezw. im notgaren Leder, also die nur unvollständig an Gerbstoff gebundene Hautsubstanz weist ein blauviolettes Leuchten bei der genannten Behandlung auf.

Pflanzlich gegerbtes Leder, insofern dasselbe eine volle Gare erlangt hatte, zeigte im nicht verdunkelten Zimmer keinerlei bemerkenswerte Lumineszenz.

Kombiniert man aber den pflanzlichen Gerbstoff mit dem Chromgerbstoff, wie dies z. B. bei Velourleder üblich ist, so zeigt ein solches Leder einen stark leuchtenden Schnitt.

Bei *reiner* Chromgerbung konnte dagegen nur eine mässige Lumineszenz des Schnittes erkannt werden.

Eine Probe eines stark gefetteten Eisenleders, hergestellt mit Hilfe des Röhm'schen Eisensalzes und der Röhm'schen Spezialöle, wies nur eine mässige Lumineszenz am Schnitt des Leders auf.

Ein nach dem Verfahren der Chemischen Fabrik Röhm & Haas, Darmstadt hergestelltes weisses Lammleder, das mit Hilfe von Telaon G. Lipon BG, Formaldehyd und Eigelb gegerbt worden war, zeigte auf der ganzen Lederoberfläche eine starke, violette Lumineszens.

Ein rein fettgares Leder, wie es z. B. im sog. Japanleder vorliegt, wies ebenfalls deutliche Lumineszenz auf.

Fett als Schmiermittel bei verschiedenen pflanzlich gegerbten Ledern angewandt, zeigte insofern fleckenartige Lumineszenz, als die Fettstoffe qualitativ und quantitativ verschiedenartig auf dem Leder verteilt erscheinen; es kann somit die Bestrahlung eines Leders mit den Ultraviolett-Strahlen sowohl eine ungleichmässige Fettverteilung als auch eine qualitativ verschiedenartige Verteilung eines Fettgemisches zu erkennen geben.

Die allein bezw. kombiniert angewandten synthetischen Gerbstoffe (Neradol D, Neradol ND, Ordoval G und 2G, Gerbstoff F) ergaben überall dort eine intensive blauviolette Lumineszenz, wo Naphtalinabkömmlinge den Kunstgerbstoffen zu Grunde liegen

(z. B. Neradol ND); Phenolabkömmlinge (z. B. Neradol D) zeigen keinerlei bemerkenswertes Leuchten der damit behandelten Leder.

Folgende Tabelle zeigt das Verhalten der verschiedenen Gerbungen (Gerbstoffe) bei der Ultraviolett-Strahlen-Behandlung:

Gerbung		Lumineszenz
keine (Blösse)		+ + +
pflanzliche		–
Chrom		+
pflanzl. + Chrom		+ + +
Telaon		+ + +
Fett		+ +
Synthet. Gerbst.	Naphtalin-Abkömmlg.	+ + +
	Phenol-Abkömmlg.	–
(Fett als Fettungsmittel)		+

2) *Synthetische Anwendung.*

Um die synthetische Wirkung der Ultraviolett-Strahlen zu erproben, wurde vor allem die Bildung gerbender Stoffe untersucht, wie sie bei der Kondensation von aromatischen Sulfosäuren mit Formaldehyd eintritt.[1] Zu diesem Zwecke wurde eine halbkonzentrierte Phenolsulfosäure-Alkohollösung mit 10 % Formaldehyd versetzt[2] und bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang stehen gelassen. Hierbei trat weder Aenderung der Farbe ein noch vermochte diese Lösung mit Gelatine-Kochsalz-Lösung eine Fällung hervorzurufen. Wurde diese alkoholische Lösung am Wasserbade zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt, so änderte sich nichts in ihrer Zusammensetzung. Wurde eine solche Lösung aber nun eine Stunde lang der direkten Ultraviolett-Strahlen-Behandlung ausgesetzt (ohne dass Erwärmung erfolgte), so trat alsbald hellbraune Färbung auf, die Flüssigkeit blieb in Wasser klar löslich, wurde aber durch Gelatine vollständig ausgefällt. Es war somit bereits nach einstündiger Bestrahlung mit den Ultraviolett-Strahlen Kondensation zu Methylendiphenolsulfosäure eingetreten und konnte diese Bestrahlung ein

1) Vergl.: Grasser, Synthese gerbender Stoffe. 1. Mittlg. Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIV, 373, (1929)

2) Vergl.: Grasser, Synthet. Gerbstoffe. (Berlin 1920)

stundenlanges Erhitzen der genannten Lösung unter Rückflusskühlung ersetzen.

Ein weiterer Versuch, der ebenfalls gerbstoffsynthetisches Interesse besitzt, bestand in der Einwirkung von Formaldehyd auf eine wässerige, alkalische Lösung von β-Naphtol. Lässt man eine solche Mischung bei Zimmertemperatur mehrere Stunden lang stehen, so tritt keine Farbenänderung ein und ein Zusatz von Salzsäure bewirkt nur eine vollständige Ausfällung des unveränderten β-Naphtols. Wird diese Mischung aber 1½ Stundenlang der direkten Ultraviolett-Bestrahlung ausgesetzt, so tritt allmähliche Trübung und Braunfärbung der Flüssigkeit ein; ein Zusatz von Salzsäure fällt nun blassbraune Flocken, die ein Gemisch aus Methylendinaphtol und unverändertem Naphtol vorstellen.

Wurde schliesslich an Stelle des β-Naphtols seine Sulfosäure genommen und diese in wässeriger Lösung ohne Alkalizusatz unter Formaldehyd-Zusatz zwei Stunden lang dieser Bestrahlung ausgesetzt, so trat nur Hellbraunfärbung ein, das in Wasser klar löslich bleibende Reaktionsprodukt fällte aber nun Gelatinelösung sehr kräftig. Es war somit auch hier die wasserlösliche Methylendinaphtolsulfosäure entstanden, welche die bekannte, gelatinefällende d. h. gerbende Eigenschaft aufweist.

Diese hier kurz mitgeteilten Vorversuche, welche zur Photosynthese zahlreicher gerbender Stoffe führt, beweisen die theoretische Brauchbarkeit dieser Synthesen; inwieweit sie ein praktisches Interesse gewinnen werden, kann erst eine systematische Untersuchung des ganzen Gebietes ergeben.

Aenderung der Schrumpfungstemperatur durch Nachgerbung, Entgerbung, Basizitätserhöhung und Komplexsalzbildung

(Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.)

(VIII. Mitteilung)

von

Prof. Dr. G. GRASSER und Masatake ICHISE

Lässt man auf Leder verschiedene Stoffe einwirken, so können letztere je nach dem Charakter der Ledersubstanz diese verschiedenartig beeinflussen. Die Aenderung der Ledersubstanz kann wiederum mit Hilfe verschiedener Methoden ermittelt werden; nach den Untersuchungen des hiesigen Institutes haben sich besonders die Schrumpfungstemperatur, die Kochprobe und die Hydrolysendauer für die Beurteilung eines Leders bezw. für die Beurteilung jener physikalischen und chemischen Eigenschaften des Leders als brauchbar erwiesen, welche letztere durch Gerbstoffe erfahren. Insbesondere vermag die Bestimmung der Schrumpfungstemperatur sowohl die Grösse der Gerbintensität eines Gerbmittels als auch bei Nichtgerbstoffen deren Wirkung auf die Ledersubstanz deutlich zu erkennen geben und wurde sie deshalb auch für die vorliegende Untersuchung herangezogen.

Um die Beeinflussung der Ledersubstanz durch verschiedene Stoffe möglichst allgemein festzustellen, wurden vor allem verschiedene anorganische und organische Gerbungen herangezogen; es wurde alaun-, chrom-, cer- und schwefelgares Leder, ferner tannin-, sämisch-, aldehyd- und chinongares Leder und schliesslich Gerbungen mit den synthetischen Gerbstoffen Neradol D, Neradol ND, Ordoval G und den beiden Methylendinaphtolen als Ausgangsmaterialien benutzt.

Die zur Anwendung kommenden Stoffe, welche auf genannte Ledersorten zur Wirkung gebracht wurden, können je nach ihrer Art in vier verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Zur *ersten* Gruppe zählen die pflanzlichen Gerbstoffe aus Galläpfeln und aus Quebracho, die synthetischen Gerbstoffe Neradol D, Neradol ND und Ordoval G, der Celluleseextrakt uud die Pikrinsäure, zur *zweiten*

Gruppe gehören basisches Aluminiumsulfat, Jod und Brom, zur *dritten* Gruppe Alkalien und Säuren und zwar Natriumbicarbonat, Natriumtetraborat, Natriumbisulfit, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Oxalsäure und Gallussäure, zur *vierten* Gruppe inerte Stoffe und zwar Zucker, Methyl- und Aethylalkohol und Natriumsulfat.

Diese vier Gruppen charakterisieren sich in ihrer Wirkung gegenüber Ledersubstanz etwa folgendermassen:

Die zur ersten Gruppe zählenden pflanzlichen und synthetischen Gerbstoffe vermögen als echte Gerbstoffe überall dort eine „*NACHGERBUNG*" hervorzurufen, wo die Ledersubstanz noch fähig ist, einen zweiten Gerbstoff durch die sog. Kombinationsgerbung aufzunehmen; dasselbe kann im allgemeinen von den anorganischen Gerbstoffen der zweiten Gruppe gesagt werden. Die Alkalien und Säuren der dritten Gruppe werden entweder *ENTGERBEND* wirken, z. B. bei tanningarem Leder und jenen, die mit Hilfe von synthetischen Gerbstoffen hergestellt wurden, oder sie werden als Säuren die Schrumpfungstemperatur negativ zu beeinflussen im Stande sein. Bei chromgarem Leder vermögen die komplexsalzbildenden Säuren (Oxalsäure, Milchsäure) wohl auch noch nachträglich ein Chromsalz von geringerer Gerbintensität, ein *KOMPLEXSALZ* zu bilden, das sich nun in der Ledersubstanz durch eine verminderte Schrumpfungstemperatur anzeigt. Anderseits vermögen milde Alkalien, insbesondere Borax die *BASIZITAET* von Chrom-, Aluminium- und Eisen-Salzen hinaufzusetzen und dadurch auch die Schrumpfungstemperatur dieser Leder zu erhöhen. Auf diese Eigenschaft der Alkalien beruht ja das technisch zur Anwendung kommende „Entsäuern". Die inerten Stoffe vermögen hingegen eine verschiedene Wirkung je nach der Art der Ledersubstanz zur Folge zu haben, über welche später eingehender gesprochen werden soll.

Diese Untersuchung wurde nun derart durchgeführt, dass auf *trockene* Leder ein Ueberschuss der mässig konzentrierten Stoffe (in wässeriger Lösung mit Ausnahme der Alkohole) 24 Stunden lang zur Wirkung kam, die behandelten Lederstücke hernach leicht gewaschen und getrocknet und nun der Schrumpfungstemperatur-Bestimmung unterzogen wurden. Die Resultate, welche in der Tabelle zusammengestellt sind, lassen sich folgendermassen kommentieren:

Tannin (*Galläpfelgerbsäure*) vermag die metallgaren Leder wesent-

lich nachzugerben und drückt sich dieser Effekt in der Schrumpfungstemperatur aller behandelter Leder aus; die Schrumpfungstemperatur-Erhöhung beträgt 23° beim chrom-, 28° beim alaun-, 3° beim cer- und über 60° beim eisengaren Leder. Die Schrumpfungstemperatur der Gerbungen mit Neradol D, Neradol ND und Ordoval G wurde um 9°, 10° und 8° erhöht, die Schrumpfungstemperatur der beiden methylendinaphtolgaren Leder wurden um 2° bezw. 16°, das schwefelgare Leder um 18°, das chinongare Leder um 9° und das sämischgare Leder um 9° in seiner Schrumpfungstemperatur gehoben. Der ursprünglich hohe Wert des formaldehydgaren Leders (>140°) konnte durch Tannin nicht nachweislich vergrössert werden.

Quebracho ergab fast durchwegs, wie zu erwarten, ähnliche Werte, wie Tannin und fiel hier nur die bedeutende Erhöhung der Schrumpfungstemperatur des cergaren Leders auf, die 22° betrug.

Neradol D liess die Schrumpfungstemperatur des tanningaren, Neradol ND-garen und ordovalgaren Leders praktisch unverändert, es erhöhte diese beim alaun-, schwefel- und methylendinaphtolgaren Leder, setzte die Schrumpfungstemperatur aber bei den anderen Ledersorten zufolge des stark sauren Charakters dieses Gerbstoffes herab.

Neradol ND erniedrigte die Schrumpfungstemperatur nur beim eisen- und ordovalgaren Leder und vergrösserte sie bezw. liess sie unverändert bei allen anderen Gerbungen.

Ordoval G erniedrigt die Schrumpfungstemperatur nur beim chrom-, formaldehyd-, chinon- und Neradol D-garen Leder, gab sonst aber allseits gleichbleibende bezw. entsprechend erhöhte Werte; dieser synthetische Gerbstoff zeigt also neben Neradol ND äusserst milde Wirkungen gegenüber der Ledersubstanz der meisten Gerbungsarten.

Celluloseextrakt vermochte beim alaun-, chrom- und cer-garen Leder praktisch keine Aenderung der Schrumpfungstemperatur zu verursachen, doch trat beim eisengaren Leder auch hier wieder die bekannte Wirkung als Kombinationsgerbstoff auf.[1] Die Gerbungen mit Tannin und den synthetischen Gerbstoffen erfahren auch keine nachweisbare Aenderung, sämisch- und schwefelgares Leder wurden in ihrer Schrumpfungstemperatur etwas erhöht, diese aber bei chinon-

1) Grasser: Z. f. Leder- u. Gerberei-Chem. I, 9 S. 259
Grasser-Sun Tau: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, 4. S. 147 (1929)

und formaldehydgarem Leder dagegen merklich herabgesetzt.

Pikrinsäure (*Trinitrophenol*), die aus den früheren Arbeiten des Verf. sich als gerbender Farbstoff erwiesen hatte, vermochte in der vorliegenden Untersuchung nur bei den mit den synthetischen Gerbstoffen hergestellten Ledern eine Kombinationsgerbung zur Folge zu haben, bei allen anderen Ledersorten zeigte sie mehr oder weniger ihren sauren Charakter an.

Basisches Aluminiumsulfat $AlOHSO_4$ gab eine wesentliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur beim tannin-, chrom-, schwefel-, Neradol D-, Neradol ND-, ordoval- und chinongarem Leder, setzte hingegen die Schrumpfungstemperatur der anderen Ledersorten herab.

Jod erhöhte die Schrumpfungstemperatur des eisen- und schwefelgaren Leders, verminderte jene des tanningaren Leders durch Oxydation des gebundenen Gerbstoffes, verminderte bei den übrigen Ledern zufolge des auftretenden sauren Jodwasserstoffes.

Brom erhöhte die Schrumpfungstemperatur beim alaun- und schwefelgaren Leder, liess jene der mit synthetischen Gerbstoffen und Chinon gegerbten Leder unverändert und setzte die Schrumpfungstemperatur bei allen anderen Ledern herab.

Natriumbicarbonat vermag den Gerbstoff beim eisen- und tanningaren Leder, Neradol D- und Neradol ND-Leder und den beiden Methylendinaphtolledern teilweise herauszulösen und dadurch die Schrumpfungstemperatur merklich herabzusetzen, das Ordovalleder bleibt aber unbeeinflusst. Alle anderen Leder erlangen hingegen eine erhöhte Schrumpfungstemperatur und erklärt sich letzteres bei den metallgaren Ledern in der Bildung höher basischer Salze.

Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7$ verhält sich als entgerbendes Mittel ähnlich wie das Bikarbonat aber im allgemeinen milder, eine wesentlich stärkere Schrumpfungstemperatur-Erhöhung ergeben chrom- und alaungare Leder, ausserordentlich wird die Schrumpfungstemperatur des eisengaren Leders gehoben und unterscheidet sich darin Borax wesentlich vom Bicarbonat.

Natriumbisulfit $NaHSO_3$ zeigte schwach saure Eigenschaft nur beim chinongaren Leder, beim formaldehydgaren Leder scheint Bindung des Formaldehyds an das Bisulfit und damit eine Herabsetzung der Schrumpfungstemperatur zu erfolgen. Eigentümlicherweise vermochte unter den gegebenen Bedingungen Bisulfit das Chromleder nicht durch Komplexsalzbildung teilweise zu entgerben; auch die anderen metallgaren Leder wurden nicht negativ beeinflusst. Bei

den übrigen Gerbungen konnte keine wesentliche Veränderung der Schrumpfungstemperatur festgestellt werden.

Ameisensäure erhöht die Schrumpfungstemperatur beim chrom-, alaun-, schwefel- und sämischgaren und jenen mit den synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, vermindert die Schrumpfungstemperatur aber zufolge reiner Säurewirkung beim Tannin-, Eisen-, Chinon-, Methylendinaphtol- und Chrom-Leder.

Essigsäure verhält sich im Wesentlichen sehr ähnlich der Ameisensäure, beeinflusst aber eisengares Leder wesentlich stärker negativ.

Milchsäure unterscheidet sich von den beiden vorgenannten Säuren einerseits in seinem Verhalten zum Chromleder, welches durch diese Säure zufolge Komplexsalzbildung teilweise entgerbt wird, anderseits in seiner relativ starken Säurewirkung bei den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern. Von den anderen metallgaren Ledern wird das Cerleder am meisten, Tannin-, Chinon- und Formaldehyleder merklich negativ beeinflusst.

Oxalsäure verhält sich gegenüber Chromleder ähnlich wie Milchsäure, die neradol- und ordovalgaren Leder werden eher günstig als ungünstig, Cerleder und Alaunleder kaum, Tanninleder und Formalinleder ebenfalls merklich negativ beeinflusst.

Gallussäure ist ohne Einfluss auf Tannin-, Alaun-, Formalin-Leder und auf jene mit den synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, sie setzt die Schrumpfungstemperatur vom Cer- und Eisenleder hinauf, jene der anderen Leder zufolge reiner Säurewirkung etwas herab.

Zuckerstoffe vermochten aus tanningarem Leder *kein* Tannin zu entfernen, wohl aber die Schrumpfungstemperatur des eisen-, cer-, schwefel-, chinon- und formaldehydgaren Leders etwas herabzudrücken. Eine merkliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur trat dagegen beim Chrom- und Alaunleder ein, während erstere bei den anderen Ledern unverändert blieb.

Die beiden *Alkohole* verhielten sich praktisch gleichartig und verursachten sie weder beim tannin-, noch schwefel- oder sämischgaren Leder eine Entgerbung durch Herauslösen von Gerbstoff; auch die Methylendinaphtolleder wurden nicht ungünstig beeinflusst. Bei den Gerbungen mit synthetischen Gerbstoffen scheinen die Alkohole insofern eine Erhöhung der Schrumpfungstemperatur zu verursachen, als sie lösend auf die freien, ungebundenen Säuren zu wirken

scheinen. Bei allen Metallgerbungen trat eine wesentliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur ein, was nicht nur auf eine Entsäuerung, sondern vor allem auf eine Oxydation der Alkohole zu Aldehyd und auf dessen erhöhte Gerbintensität zurückzuführen sein dürfte.

Neutralsalze z. B. Na_2SO_4 vermochten besonders bei Chrom-, Alaun- und Eisenleder die Schrumpfungstemperatur wesentlich zu erhöhen, was wohl nur auf eine völlige Entsäuerung dieser Leder durch gen. Salzlösung zurückzuführen sein wird. Bei allen anderen Gerbungen bleibt die Höhe der Schrumpfungstemperatur praktisch unverändert und konnte nur noch beim Ne[illegible] D-Leder durch Entsäuerung eine merkliche Erhöhung der Schrumpfungstemperatur festgestellt werden.

Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass die Mehrzahl der zur Untersuchung gelangten Nachbehandlungs-Mittel auf die Ledersubstanz verschiedener Zusammensetzung von Einfluss ist, je nachdem, ob eine Nachgerbung, eine teilweise Entgerbung oder Veränderung (Oxydation, Jodierung etz.) der gerbenden Substanz, deren Basizitätserhöhung oder deren Ueberführung in komplexe Salze erfolgt. Dort, wo der saure Charakter des Nachgerbstoffes (z. B. synthetische Gerbstoffe) die Schrumpfungstemperatur der Ledersubstanz herabsetzt, handelt es sich nicht um einen primären Nachgerbeeffekt, sondern um einen physikalischen Einfluss der Säure bei der Bestimmung der Schrumpfungstemperatur, der also nicht ohneweiters als Beeinflussung der Ledersubstanz bewertet werden kann.

Nachgerbende Wirkung (*Kombinations-Gerbung*) konnte durch *Tannin* bei allen Ledersorten, durch *synthetische Gerbstoffe* beim Alaun-, Schwefel- und Methylendinaphtolleder, durch *bas. Aluminiumsulfat* beim Cer-, Chrom-, Tannin- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Leder, durch *Brom* beim Alaun- und Schwefelleder, durch *Celluloseextrakt* beim Eisenleder, durch *Jod* beim Schwefelleder, durch *Pikrinsäure* bei den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Leder und durch *Alkohole* beim Alaun-, Cer-, Chrom- und Eisen-Leder festgestellt werden.

Eine Entgerbueg bezw. Veränderung des gerbenden Stoffes in einen solchen von minderer Gerbintensität vermochte *Natriumbicarbonat* beim Eisen-, Tannin-, Formalin-, Methylendinaphtol- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, *Natriumtetraborat* beim Tannin- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, *Brom* beim Sämischleder zu bewirken.

Eine Basizitätserhöhung des gerbenden Stoffes verursachte *Natriumbicarbonat* und *Natriumtetraborat* beim Alaun-, Cer- und Chromleder, Natriumtetraborat auch noch beim Eisenleder.

Eine Ueberführung des gerbenden Salzes in eine minder gerbende komplexe Form bewirkten *Milchsäure* und *Oxalsäure* nur beim Chromleder.

Eine Entsauerung der Ledersubstanz verursachten die *Neutralsalze* beim Alaun-, Chrom-, Eisen- und den mit synthetischen Gerbstoffen gegerbten Ledern, *Natriumbicarbonat* und *Natriumtetraborat* beim Schwefel-, Sämisch- und Formalinleder, Natriumbicarbonat ausserdem noch beim Chinonleder.

Schrumpfungs-Temperaturen der Leder

Gerbung mit:	Tannin	Chrom	Aluminium	Eisen	Form-aldehyd	Chinon	Schwefel	Tran	α-Methylen-dinaphtol	β-Methylen-dinaphtol	Neradol D	Neradol ND	Ordoval G	Cer
Nachgerbung:	76	115	64	82	>140	69	63	64	91	79	71	72	68	73
Tannin	—	138	92	>140	>140	105	81	73	93	95	80	81	76	76
Quebracho	85	133	87	>140	>140	91	85	74	95	93	82	82	81	95
Neradol D	76	104	78	74	100	83	68	69	93	88	—	72	71	68
Neradol ND	78	117	74	72	>140	86	72	66	91	89	69	—	66	86
Ordoval G	77	105	79	82	75	87	76	65	88	84	64	68	—	75
Cellulose-Extr.	74	113	64	96	78	87	70	66	85	91	72	71	67	71
Pikrinsäure	68	102	64	70	130	82	61	59	73	69	74	73	69	71
$AlOHSO_4$	>140	>140	—	69	>140	82	81	57	82	84	84	84	81	124
Jod	64	100	61	>140	>140	66	71	67	75	81	60	58	64	62
Brom	61	103	68	66	>140	93	66	49	64	75	71	73	64	65
$NaHCO_3$	66	120	65	70	>140	86	69	70	70	74	60	60	68	78
$Na_2B_4O_7$	64	123	98	>140	>140	87	65	66	85	79	62	65	62	72
$NaHSO_3$	80	125	66	77	110	84	64	62	91	79	70	68	66	73
HCOOH	73	125	70	77	>140	82	67	68	[illegible]	[illegible]	81	80	73	63
CH_3COOH	78	135	72	62	>140	79	62	65	[illegible]	[illegible]	81	83	76	66
Milchsäure	63	101	67	69	99	79	67	60	89	73	58	64	58	64
Oxalsäure	59	109	67	65	130	87	69	54	72	69	77	71	72	75
Gallussäure	75	103	67	>140	>140	80	68	70	83	80	73	73	74	85
Glukose	84	130	93	78	135	69	58	69	91	77	76	71	75	66
CH_3OH	84	>140	84	>140	>140	95	72	67	83	80	81	77	78	130
C_2H_5OH	83	>140	96	>140	>140	89	69	68	86	80	79	80	78	125
Na_2SO_4	80	133	79	>140	>140	94	66	66	91	78	78	72	71	76

Beeinflussung von Gelatine und Blösse durch die Salze der lyotropen Reihe und die Gegenwirkung gerbender Stoffe

(**Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.**)

(**IX. Mitteilung**)

Prof. Dr. G. GRASSER, Hiroshi Ohoki und Yoshibumi Hirakawa

Die Gerbversuche, welche mit Gelatinefolien und mit Blösse in bezug auf anorganische Salze im hiesigen Institute seit längerer Zeit im Gange sind, haben die Tatsache ergeben, dass ausser der Acidität noch die Gegenwart neutraler Alkalisalze von wesentlichem Einflusse auf den Gerbvorgang und insbesondere auf den Schmelzpunkt der Gelatine sind. Da nun die Gerbintensität der anorganischen Gerbmittel bei diesen Untersuchungen u. a. durch Bestimmung des Schmelzpunktes ermittelt wird, war es vor allem von Interesse, festzustellen, welchen Einfluss verdünnte Lösungen von Neutralsalzen auf den Schmelzpunkt der Gelatine und auf die Schrumpfungstemperatur der Blösse ausüben; auch die Hydrolysendauer der letzteren stellt häufig ein geeignetes Mittel zur Prüfung der Gerbintensität eines gerbenden Stoffes vor, so dass auch dieser Wert hier festgestellt wurde.

Für die vorliegende Untersuchung kamen 5 %ige Neutralsalzlösungen zur Verwendung, welche 24 Stunden lang auf Gelatine und Blösse einwirken gelassen wurden, worauf Schmelzpunkt, Schrumpfungstemperatur und Hydrolysendauer festgestellt wurden. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, zeigen die Chloride von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Barium, Strontium, Magnesium und Ammonium alle ein nahezu gleiches Verhalten sowohl bei der Bestimmung des Schmelzpunktes als auch bei jener der Schrumpfungstemperatur. Es scheint also ein Unterschied im *Kation* keine Beeinflussung des Schmelzpunktes und der Schrumpfungstemperatur hervorzurufen. Vergleichen wir aber die Hydrolysendauer, so können wir folgende Reihe mit abfallender Hydrolysendauer aufstellen:

$$NH_4 > Li > Ba > Ca > Sr,\ Mg > K > Na$$

Um den Einfluss des *Anions* in verdünnten Lösungen zu ermitteln, wurden Kalium- bezw. Natriumsalze von NO_3, SO_4, PO_4, $C_2H_3O_2$, HCOOH, Weinsäure und Citronensäure benutzt; auch hier

konnte weder eine Beeinflussung der Schrumpfungstemperatur noch des Schmelzpunktes festgestellt werden. Die Hydrolysendauer ergab dagegen folgende abfallende Reihe (Vergl. Tabelle 2):

Tartrat > Sulfat > Citrat, Acetat, Formiat > Nitrat, Phosphat

Eine weitere Versuchsreihe sollte den Einfluss der Hofmeister'schen Anionen-Reihe auf Gelatine in ansteigender Konzentration ermitteln. Zu diesem Zwecke wurden *nicht* gequollene Gelatinefolien in 20 ccm Wasser 24 Stunden lang eingelegt, welchem 1 g, 2 g, 4 g, 6 g, 8 g, und 10 g (d. s. 5 % bis 50 %) der betreffenden Salze zugefügt worden war. Wie Tabelle 3 zeigt, ver[illegible]n bereits Zusätze von 1 g KNO_3, KJ und KCNS die Gelatine zu schmelzen, bei 2 g $KClO_3$ tritt ein völliges Verquellen, bei 2 g KBr und KCl Verflüssigung ein. K_2SO_4, K-tartrat, K-citrat und K-phosphat vermögen selbst bei der höchsten Konzentration die Gelatine nicht zu lösen. Aus diesem Verhalten kann man folgende Reihe mit absteigendem Schmelzpunkt aufstellen:

Phosphat, Citrat > Tartrat, Sulfat > Chlorat > Chlorid, Bromid > Nitrat, Jodid, Sulfocyanid

Um den eventuellen Einfluss der *Kationen* festzustellen, wurden die Chloride von K, Na, Li, NH_4, Ca, Ba, Sr, und Mg ebenfalls in Mengen von 1 g bis 10 g in 20 ccm Wasser gelöst und diese Lösungen 24 Stunden lang auf Gelatine zur Wirkung gebracht; LiCl und $CaCl_2$ lösten bereits in Mengen von 1 g, alle anderen erst in Mengen von 2 g. Der Schmelzpunkt in der 5 % igen Lösung der letztgenannten Salze betrug durchwegs 28 bis 29°; es zählen also Lithium und Calcium zu den stärker verflüssigenden Kationen.

Dieselben Salze der beiden vorgenannten Versuchsreihen wurden nun in der gleichen Konzentration 48 Stunden lang auf Blössenstückchen einwirken gelassen und hernach deren Schrumpfungstemperatur bestimmt. Wie Tabelle 4 zeigt, verhält sich die Schrumpfungstemperatur bei den einzelnen Salzen insofern sehr verschieden, als Nitrat, Jodid, Bromid und Sulfocyanid ein deutliches Fallen der Schrumpfungstemperatur mit steigenden Salzmengen zeigen, Tartrat, Citrat und Phosphat hierbei hingegen ein leichtes Ansteigen der Schrumpfungstemperatur aufweisen. Sehr charakteristisch ist das Verhalten des Jodids und Sulfocyanids insofern, als diese Salze bei einer Konzentration von 30 bezw. 20 % bereits bei Zimmertemperatur (25°) ein Schrumpfen der Blösse bewirken, welches bei höherer Temperatur *nicht mehr zunimmt.* Chlorid, Chlorat und Sulfat zeigen

dagegen bei verschiedener Konzentration keine nachweisbaren Unterschiede in der Höhe der Schrumpfungstemperatur. Stellen wir hier für die Schrumpfungstemperatur der Blösse jene Reihe auf, welche jeweils dem minimalsten Wert entsprechen, so kommen wir zur folgenden abfallenden Reihe:

Phosphat, Tartrat > Sulfat > Citrat > Chlorid, Chlorat >
> Bromid > Nitrat > Jodid > Sulfocyanid

Um auch hier den Einfluss des *Kations* festzustellen, wurden die Chloride von Kalium, Natrium, Lithium, Ammonium, Magnesium, Calcium, Barium und Strontium in den gleichen Konzentrationen, wie früher 48 Stunden lang auf die Blösse zur Wirkung gebracht. Aus Tabelle 5 kann nun ersehen werden, dass $CaCl_2$ $BaCl_2$ und $SrCl_2$ und besonders LiCl wieder bei Zimmertemperatur (25°) ein Schrumpfen der Blösse verursachen; $BaCl_2$ und $SrCl_2$ drücken bei einer Konzentration von 30% bereits die Schrumpfungstemperatur wesentlich herab (38 bezw. 36). $MgCl_2$ drückt die Schrumpfungstemperatur mit steigender Konzentration ziemlich allmählich herab, KCl, NaCl und NH_4Cl sind dagegen bei allen Konzentrationen ohne Einfluss auf die Schrumpfungstemperatur der Blösse.

Es war nun von besonderem Interesse den Einfluss der Konzentration jener Salze auf den Schmelzpunkt der Gelatine zu ermitteln, welche wir als verflüssigende Salze aus der lyotropen Reihe kennen. Zu diesem Zwecke wurden 0, 1, 2, 3, und 4 g von KJ, KBr, KCl und KCNS in je 15 ccm Wasser gelöst und als gerbendes Gegenmittel Acetaldehyd (1 g) zugesetzt. Wie Tabelle 6 zeigt, vermag KCl in Mengen von 1 und 2 g den Schmelzpunkt auf 31° und 29° herabzusetzen, um dann bei 3 und 4 g-Zusätzen wieder ein Ansteigen auf 30° und 33° herbeizuführen. KJ und KBr verflüssigen die Gelatine erst bei einem Zusatz von 2 g, wohl setzt aber 1 g KBr den Schmelzpunkt bereits auf 29° herab. KCNS verflüssigt dagegen bereits bei einem Zusatz von 1 g (d. i. ca. 6%ige Lösung).

Aus diesen Versuchen erkennen wir, dass Acetaldehyd nicht nur die verflüssigende Wirkung des KCl aufzuheben im Stande ist, sondern dass erhöhte Mengen des Salzes sogar die Gerbwirkung des Acetaldehyds zu vergrössern im Stande sind. Bei KJ vermag ein Zusatz von 1 g keine Verflüssigung zu bewirken, wenn Acetaldehyd zugegen ist, dagegen vermag letzteres den Schmelzpunkt der Gelatine nicht zu heben, falls KBr vorhanden ist; dasselbe ist bei KCNS derfall, wo bereits 1 g dieses Salzes trotz der Gegenwart des Acetal-

dehyds zu verflüssigen vermag.

Um die Gegenwirkung der gerbenden Stoffe bei der Gelatineverflüssigung durch Neutralsalze noch genauer zu untersuchen, wurden noch weitere Reihen unter Zusatz von je 1 g Formaldehyd, Paraldehyd, Acetaldehyd, Methylal, Furfurol, Chinon, Tannin und basischem Chromsalz angestellt, indem diese Mengen zu 15 ccm Wasser unter Zusatz von 5 g der betreffenden Salz zugefügt und auf Gelatine 24 Stunden lang einwirken gelassen wurden. (Vergl. Tabelle 7). Wie aus diesen Tabellen ersehen werden kann, vermag *Formaldehyd* durch kein Salz in seiner hohen Gerbwirkung negativ beeinflusst werden. Die *Chinon*-Gerbung kann nur durch $NaNO_3$, LiCl, KJ, KBr und KCNS völlig verhindert werden (Gelatine verflüssigt), durch Na_2SO_3 aber der Schmelzpuukt auf 100° herabgedrückt werden. Bei *Tannin* vermögen LiCl, KJ, KBr uud KCNS diese Gerbung aufzuheben und die Gelatine zu verflüssigen. Bei der *Chrom*-Gerbung können nur jene Salze den Schmelzpunkt der Gelatine herabdrücken, welche minder stark gerbende Komplexsalze aus dem Chromsalz zu bilden vermögen, also Na_2SO_3, Na-acetat, Na-lactat, Na-tartrat und K-citrat. Bei *Acetaldehyd* vermögen ausser den bereits oben versuchten Salzen (KJ, KBr, KCNS) auch noch $NaNO_3$ und LiCl zu verflüssigen, Na_2SO_3 den Schmelzpunkt auf 88° herabzudrücken, alle anderen Salze bleiben ohne Einfluss auf den Schmelzpunkt der aldehydgaren Gelatine. *Methylal* weist nur mässige Gerbwirkung auf und zeigen die meisten Salze daher auch keinen besonderen Einfluss; nur $NaNO_3$, LiCl, KJ, KBr und KCNS verflüssigen auch hier. Bei *Furfurol*, welches ebenfalls nur geringe Gerbwirkung aufweist, vermögen NaCl, $NaNO_3$, LiCl, KJ, KBr und KCNS zu verflüssigen. Bei *Paraldehyd* verflüssigen $NaNO_3$, LiCl, KJ, KBr und KCNS, alle anderen Salze beeinflussen den ohnedies niedrigen Schmelzpunkt der Gelatine kaum.

Aus diesen Reihen kann also ersehen werden, dass $NaNO_3$, LiCl, KJ, KBr und KCNS diejenigen Salze vorstellen, welche durch die schwach gerbenden Stoffe Paraldehyd, Acetaldehyd, Methylal und Furfurol nicht beeinflusst werden und dass diese selbst die relative starke Gerbwirkung des Chinons völlig aufzuheben im Stande sind. NaCl vermag nur bei der Furfurol-Gerbung eine Verflüssigung hervorzurufen, alle anderen Gerbstoffe werden dureh dieses Salz nicht beeinflusst.

Aus den Gerbversuchen, die im hiesigen Institute mit anorga-

nischen Gerbmitteln unternommen wurden, konnte gesehen werden, dass insbesondere Brom und Jod durch Neutralsalze wesentlich beeinflusst werden können. Um dies näher zu untersuchen, wurden diese beiden Stoffe in wässeriger Lösung auf gequollene Gelatinefolien 24 Stunden lang einwirken gelassen, indem diesen Lösungen je 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,2 und 4 g der betreffenden Salze auf 20 ccm Wasser (d. i. 1 bis 20 %) zugesetzt worden war. Aus den Tabellen 8 und 9 kann ersehen werden, dass auch hier wieder mit steigenden Salzmengen entweder ein Ansteigen des Schmelzpunktes bei NaF, Na_2SO_4, Na-acetat und Na-lactat oder ein Fallen des Schmelzpunktes bei $NaNO_3$, NH_4Cl, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $SrCl_2$ eintritt, während die Konzentration bei KCl, KBr und NaCl ohne Einfluss auf den Schmelzpunkt bleibt. Die stärkste verflüssigende Wirkung zeigen Na-acetat und NH_4Cl bereits bei niederen Konzentrationen, ersteres bewirkt hingegen bei steigenden Mengen ein rasches Ansteigen des Schmelzpunktes. Auffallend ist das Verhalten von NaF, welches den Schmelzpunkt der Gelatine am höchsten hinaufsetzt uud bei seiner Löslichkeitsgrenze (5 %) über 100° ergibt. Eigentümlich ist auch der Unterschied zwischen KCl und NaCl, indem ersteres wesentlich höhere Schmelzpunkte verursacht als letzteres. Vergleichen wir den Einfluss der Kationen z. B. bei den Chloriden, so sehen wir, dass derselbe nur beim Kalium sich bemerkbar macht, alle anderen Kationen aber relativ niedere, ähnliche Werte aufweisen. Bringen wir jene Schmelzpunkts-Werte für die *Anionen* in eine abfallende Reihe, welche jeweils die maximalen Werte für ein Salz vorstellen, so erhalten wir:

Fluorid > Acetat > Sulfat > Chlorid > Nitrat > Bromid > > Lactat

Eine gleiche Versuchsreihe wurde nun mit wässeriger *Jodlösung* vorgenommen und konnte hier folgendes ermittelt werden. (Tabelle 9).

Der Einfluss der Jodlösung macht sich hier zum Unterschiede von der Bromlösung dadurch bemerkbar, dass hier *alle* Salze mit Ausnahme des KCNS mit steigenden Mengen auch eine Zunahme des Schmelzpunktes der Gelatine ergeben. Eine völlige Verquellung bezw. Auflösung bereits in niedersten Salz-Konzentrationen verursachen KBr, KJ, LiCl, $NaNO_3$ und Na-oxalat, während bei Na-formiat nur die schwächste Konzentration (1 %) noch einen Schmelzpunkt der Gelatine (30°) nachweisen lässt. NaF nimmt hier *keine*

Ausnahmsstellung ein. Relativ wenig Einfluss auf den Schmelzpunkt verursachen $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$, auch KCNS setzt in niederen Perzentsätzen (1 % und 2 %) den Schmelzpunkt der Jodgelatine nur wenig herab. Auch stärkere Konzentrationen (10% und 20 %) von Na-acetat drücken den Schmelzpunkt der Jodgelatine kaum herab.

Fassen wir diese Ergebnisse in Bezug auf die *Gerbung* zusammen, so können wir feststellen, dass hohe Acetat-, ganz niedere Sulfocyanid und alle Konzentrationen der Mg-[illegible], Sr-, und Ba-Chloride die Gerbung der Gelatine durch *Jod* [illegible]r oder weniger begünstigen. Die *Brom*gerbung wird hingegen durch alle Konzentrationen bei KCl, durch höhere Konzentrationen bei Na-acetat und durch steigende Konzentrationen von NaF begünstigt. Eine völlige Verhinderung *beider* Gerbungen verursacht nur NH_4Cl in niederen Konzentrationen (1 — 3 %), bei der Bromgerbung auch in höheren Konzentrationen.

Um schliesslich noch den Einfluss dieser Salz bei der *Gerbung von Blösse* mit Jod und Brom kennen zu lernen, wurden erstere in Mengen von 1, 5, 10 und 20 % 48 Stunden lang auf Blössenstücke mitverwendet und nun die Schrumpfungstemperatur bestimmt; Tabelle 10 zeigt diese Ergebnisse.

Bei der Gerbung mit *Brom* konnten auch hier drei verschiedenartige Einwirkungsarten festgestellt werden: Mit steigenden Salzmengen nimmt die Schrumpfungstemperatur der Blösse zu durch Na_2SO_4, Na-oxalat, Na-formiat, Na-lactat, KCNS und LiCl; sie bleibt bei allen Konzentrationen gleich gross bei NaCl und NH_4Cl und sie fällt mit steigenden Salzmengen durch KBr, KCl, NaF, $NaNO_3$, Na-acetat, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$. Auch hier fällt der hohe Wert der Schrumpfungstemperatur durch kleine Mengen von NaF auf; alle Chloride mit Ausnahme des LiCl beeinflussen in der geringsten Konzentration die Schrumpfungstemperatur am wenigsten. Bringen wir jene Schrumpfungstemperaturen für die *Anionen* in eine abfallende Reihe, welche jeweils die maximalen Werte für ein Salz vorstellen, so erhalten wir:

Fluorid > Acetat > Sulfat > Formiat > Oxalat > Lactat > > Chlorid, Nitrat > Rhodanid

Dieselbe Reihe für die *Kationen* aufgestellt, ergibt:

Mg > Sr, Ba > Li, Na, Ca > K > NH_4

Bei der Gerbung mit *Jod* konnten wie beim Brom, **ebenfalls**

drei Einwirkungsarten festgestellt werden: Mit steigenden Salzmengen nimmt die Schrumpfungstemperatur der Blösse zu durch KBr, Na_2SO_4, Na-formiat, Na-lactat, KCNS, NH_4Cl; sie bleibt bei allen Konzentrationen gleich gross bei NaCl und $NaNO_3$ und sie fällt mit steigenden Salzmengen durch KJ, KCl, NaF, Na-acetat, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$. NaF setzt ebenfalls bei schwächster Konzentration bereits die Schrumpfungstemperatur merklich hinauf. Wie bei der Brom-Gerbung beeinflussen auch hier die Chloride in geringster Konzentration die Schrumpfungstemperatur der Blösse am wenigsten und schliesst sich in diesem Verhalten hier noch das LiCl an.

Bringen wir auch für die *Jod-Gerbung* jene Schrumpfungswerte für die *Anionen* in eine abfallende Reihe, welche jeweils die maximalen Werte für ein Salz vorstellen, so erhalten wir:

Fluorid > Acetat > Sulfat > Oxalat > Formiat, Lactat >
>Chlorid, Nitrat > Sulfocyanid

Dieselbe Reihe für *Kationen* aufgestellt, ergibt:

$K > Li > NH_4 > Mg > Na, Ba > Sr > Ca$

Vergleichen wir diese Reihen zwischen der Jod- und Brom-Gerbung, so finden wir jene der Anionen bei beiden nahezu vollständig übereinstimmend: dagegen zeigen die aufgestellten Kationen-Reihen keine Uebereinstimmung. Ziehen wir schliesslich zwischen der Anionen-Reihe, welche bei der Brom-Gerbung der Gelatine erhalten wurde und den Anionen-Reihen bei der Gerbung der Blössen durch Brom und Jod einen Vergleich, so können wir auch hier eine sehr gute Uebereinstimmung finden; die ermittelten Reihen entsprechen übrigens vollkommen der lyotropen Reihe nach Hofmeister. Die oben erhaltene Reihe über die Beeinflussung der Schrumpfungstemperatur von Blösse durch Neutralsalze ohne Gegenwart gerbender Stoffe entspricht ebenfalls der Hofmeister'schen Reihe und konnte eine solche Uebereinstimmung selbst dort festgestellt werden, wo der Einfluss dieser Salze auf die Hydrolysendauer der Blösse ermittelt wurde; nur das Phosphat macht dort eine Ausnahme, indem es von der positiven Seite der Reihe auf das Ende der negativen Seite zu liegen kommt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass diese Untersuchung die Gültigkeit der Hofmeister'schen Reihe in der Gerbereichemie und ihre Beeinflussung sowohl der Gelatine und Blösse in Bezug auf den Schmelzpunkt, die Schrumpfungstemperatur und die Hydrolysendauer

als auch in Gegenwart gerbender Stoffe bewiesen hat. Charakteristisch war schliesslich die Feststellung der verschiedenen Gerbintensität der Gerbmittel in Gegenwart der Neutralsalze, welche insbesondere für Formaldehyd und Chromsalz deren ausserordentliche Stellung als Gerbmittel mit maximaler Gerbintensität ergab.

TABELLE 1

5 % ige Lösung von	Blösse Sr	Blösse HD	Gelatine S
KCl	60°	7 Stunden	32°
NaCl	60°	$5\frac{1}{2}$,,	$31\frac{1}{2}$°
LiCl	58°	9 ,,	32°
$CaCl_2$	55°	8 ,,	32°
$BaCl_2$	58°	$8\frac{1}{4}$,,	32°
$SrCl_2$	55°	$7\frac{1}{4}$,,	32°
$MgCl_2$	59°	$7\frac{1}{2}$,,	32°
NH_4Cl	58°	$11\frac{1}{2}$,,	32°

TABELLE 2

5 % ige Lösung von	Blösse Sr	Blösse HD	Gelatine S
K_2SO_4	59°	8 Stunden	32°
K citrat	58°	$6\frac{3}{4}$,,	33°
$NaNO_3$	59°	$5\frac{1}{2}$,,	32°
Na_2HPO_4	60°	$5\frac{1}{2}$,,	32°
Na acetat	60°	$6\frac{3}{4}$,,	32°
Na formiat	59°	$6\frac{3}{4}$,,	32°
Na tartrat	60°	9 ,,	32°

TABELLE 3

	1 g	2 g	4 g	6 g	8 g	10 g
KCl	29°	← geschmolzen				→
KNO_3	←— geschmolzen					→
$KClO_3$	29°	* völligverquollen		—	—	—
K_2SO_4	33°	33°	*33°	—	—	—
K tartrat	33°	33°	*33°	—	—	—
KJ	← geschmolzen					→
KBr	[illegible] geschmolzen					→
KCNS	[illegible] geschmolzen					→
K citrat	[illegible]	33°	33°	33°	33°	33°
K_2HPO_4	33°	33°	33°	33°	33°	33°

*) nicht völlig gelöst

TABELLE 4

	1 g	2 g	4 g	6 g	8 g	10 g
KCl	55°	55°	54°	54°	54°	54°
KNO_3	53°	52°	48°	48°	48°	48°
$KClO_3$	55°	54°	*54°	—	—	—
K_2SO_4	57°	56°	*56°	—	—	—
K tartrat	57°	58°	*60°	—	—	—
KJ	55°	48°	42°	schrumpft bei Zimmer-Temp.		
KBr	55°	53°	51°	50°	49°	49°
KCNS	49°	41°	←—schrumpft bei Zimmer-Temp.			
K citrat	55°	55°	55°	56°	57°	58°
K_2HPO_4	57°	57°	57°	57°	59°	59°

*) nicht völlig gelöst

TABELLE 5

	1 g	2 g	4 g	6 g	8 g	10 g
KCl	55°	55°	54°	54°	54°	54°
NaCl	54°	54°	54°	54°	*54°	—
LiCl	54°	54°	53°	schrumpft bei Zimmer-Temp.		
NH_4Cl	54°	54°	54°	54°	54°	54°
$MgCl_2$	55°	52°	51°	50°	50°	42°
$CaCl_2$	51°	47°	42°	42°	schrumpft b. Z.-T.	
$BaCl_2$	53°	48°	44°	38°	* ,, ,, ,,	
$SrCl_2$	53°	48°	45°	36°	,, ,, ,,	

*) nicht völlig gelöst

TABELLE 7

	Form-aldehyd	Par-aldehyd	Acet-aldehyd	Methylal	Furfurol	Chinon	Tannin	Chromsalz
NaCl	>150°	30°	88°	29°	flüssig	>145°	35°	>150°
$NaNO_3$	>130°	←		flüssig		→	35°	>130°
Na_2SO_3	>130°	34°	88°	37°	37°	100°	34°	42°
Na_2SO_4	>130°	35°	>150°	37°	35°	>130°	39°	>150°
$Na_2S_2O_3$	>130°	33°	>150°	34°	33°	>130°	35°	>150°
Na oxalat	>130°	34°	>150°	35°	33°	>130°	35°	>150°
Na acetat	>130°	34°	>150°	33°	36°	>130°	35°	57°
Na formiat	>130°	34°	>150°	36°	40°	>130°	37°	>150°
Na lactat	>130°	34°	>150°	35°	35°	>130°	36°	37°
Na tartrat	>130°	35°	>150°	37°	37°	>130°	36°	38°
LiCl	>130°	←			flüssig		→	>150°
KJ	>130°	←			flüssig		→	>150°
KBr	>130°	←			flüssig		→	>150°
KCNS	>130°	←			flüssig		→	>150°
K citrat	>130°	35°	>150°	33°	38°	>130°	40°	42°

TABELLE 6

	0 g	1 g	2 g	3 g	4 g	5 g
KJ	33°	30°	geschmolzen ⟶			
KBr	33°	29°	geschmolzen ⟶			
KCl	33°	31°	29°	30°	33°	88°
KCNS	3n	⟵ geschmolzen				

TABELLE 8 (Br-Wasser)

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	10 %	20 %
KCl	65°	65°	65°	65°	65°	65°	65°
KBr	32°	33°	33°	33°	33°	33°	33°
NaCl	37°	37°	37°	37°	37°	37°	37°
NaF	71°	72°	75°	84°	*104°	—	—
$NaNO_3$	36°	36°	35°	34°	32°	30°	flüssig
Na_2SO_4	35°	35°	36°	36°	37°	38°	40°
Na acetat	verquollen ⟶			47°	78°	89°	93°
Na lactat	,,	,,	⟶ 28°	28°	29°	29°	29°
LiCl	35°	35°	34°	33°	32°	30°	flüssig
NH_4Cl	verquollen ⟶				⟵ flüssig ⟶		
$MgCl_2$	34°	34°	33°	32°	31°	31°	30°
$CaCl_2$	37°	37°	36°	35°	33°	29°	flüssig
$BaCl_2$	30°	30°	30°	30°	29°	verquollen ⟶	
$SrCl_2$	38°	38°	37°	35°	33°	30° verquoll.	

*) nicht völlig gelöst

TABELLE 9

	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	10 %	20 %
KBr	← verquollen →						
KJ	← geschmolzen →						
KCl	verquollen →			29°	30°	33°	34°
NaCl	„ →			32°	33°	34°	34°
NaF	„ →		31°	33°	*34°	—	—
$NaNO_3$	flüssig →		← verquollen →				
Na_2SO_4	„ →		verquollen →			31°	33°
Na oxalat	flüssig	verquollen* →		—		—	—
Na acetat	flüssig	verquollen →				55°	60°
Na formiat	30°	verquoll.	← flüssig →				
Na lactat	34°	37°	41°	43°	46°	46°	46°
KCNS	50°	48°	← verquollen →			← flüssig	
LiCl	← verquollen →						flüssig
NH_4Cl	verquollen →			31°	32°	33°	34°
$MgCl_2$	42°	42°	43°	43°	44°	46°	47°
$CaCl_2$	53°	54°	55°	55°	55°	55°	—
$SrCl_2$	55°	55°	55°	55°	56°	56°	57°
$BaCl_2$	59°	63°	65°	65°	65°	66°	67°

*) nicht völlig gelöst

TABELLE 10

	Gerbung mit Br				Gerbung mit J			
	1 %	5 %	10 %	20 %	1 %	5 %	10 %	20 %
KBr	48°	45°	44°	43°	50°	53°	53°	53°
KJ	41°	50°	b.Zimmer-Temp.		61°	55°	51°	47°
KCl	44°	39°	37°	36°	61°	59°	55°	41°
NaCl	45°	45°	45°	45°	47°	47°	47°	47°
NaF	71°	*55°	—	—	65°	*62°	—	—
$NaNO_3$	45°	41°	41°	41°	47°	47°	47°	47°
Na_2SO_4	43°	46°	50°	58°	48°	52°	55°	62°
Na oxal.	53°	*54°	—	—	59°	*61°	—	—
Na acet.	63°	59°	57°	55°	63°	62°	60°	58°
Na form.	48°	55°	55°	55°	50°	57°	57°	57°
Na lact.	48°	50°	50°	50°	53°	55°	56°	57°
KCNS	39°	42°	42°	42°	36°	38°	39°	40°
LiCl	41°	42°	43°	45°	60°	47°	b.Zimmer-Temp.	
NH_4Cl	41°	41°	41°	41°	41°	48°	50°	51°
$MgCl_2$	49°	46°	45°	45°	48°	35°	35°	b.Z.-T.
$CaCl_2$	45°	43°	42°	42°	37°	34°	b.Zimmer-Temp.	
$SrCl_2$	46°	41°	39°	38°	44°	36°	b.Zimmer-Temp.	
$BaCl_2$	46°	38°	38°	38°	47°	40°	b.Zimmer-Temp.	

*) nicht völlig gelöst

Ueber gerbende Stoffe un dihre Beurteilung
II. Teil: Anorganische Gerbmittel

(Arbeiten aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.)

(X. Mitteilung)

Prof. Dr. G. GRASSER und Hiroshi Ohoki

In einer kürzlich erschienenen ersten Mitteilung[1] über gerbende Stoffe wurde bereits das Verhalten derselben zu Blösse und Gelatine bezw. die Veränderung der beiden *letztgenannten beschrieben, welche* bei der Einwirkung gerbender Stoffe vor sich geht. Es wurde hierbei die Verwandlung der Gelatine *mit* Hilfe der Veränderung des Schmelzpunktes und jene der Blösse vorwiegend durch Ermittlung der Schrumpfungstemperatur festgestellt.

In der vorliegenden Untersuchung mögen vor allem einige ergänzende Versuche betreffs anorganischer Gerbmittel mitgeteilt werden. So wurden z.B. die quantitative Kochprobe[2] noch auf $AlOHSO_4$, OsO_4, $UO_2(NO_3)_2$, $AuCl_3$ und basisch gemachtem $FeClSO_4$ ausgedehnt, indem genannte Salze in mässig konzentrierten Lösungen fünf Tage lang auf Gelatine und Blösse zur Einwirkung kamen und hierauf die Kochprobe vorgenommen wurde; die Ergebnisse dieser Versuchsreihe zeigt Tabelle I.

TABELLE 1

Gerbendes Mittel	Gelatine	Blösse
$AlOHSO_4$	89 %	66 %
OsO_4	79 %	45 %
$UO_2(NO_3)_2$	0 % *)	60 %
$AuCl_3$	0 % *)	49 %
$FeClSO_4$	0 % *)	60 %

*) Gelatine verflüssigt!

Aus derselben kann ersehen werden, dass $AlOHSO_4$ bei *Gelatine*

1) GRASSER u. SUN TAU: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIII, Pt. IV S. 127 (1929)

2) GRASSER: Journ. Fac. Agric. Hokk. Imp. Univ. XX, Pt. IV S. 203 (1929)

einen ziemlich hohen Wert (89 %), OsO_4 dagegen einen etwas niederen Wert (79 %) ergibt; die drei anderen Salze verursachten eine Verflüssigung der Gelatine unter den gegebenen Versuchs-Bedingungen.

Die Kochprobe mit *Blössen* ergab dagegen bei Al, U und Fe ziemlich hohe, bei Os und Au mässig hohe Werte, alle liessen aber eine deutliche Gerbwirkung gegenüber der Blösse erkennen. Da die zu diesem Versuche herangezogenen Metallsalze teilweise kleine Mengen von Neutralsalzen enthielten und hierdurch bei U, Au und Fe eine Verflüssigung der Gelatine eintrat, wurde noch ein weiterer Versuch angestellt, der den Unterschied zwischen dem Sulfat und Chlorid des Neutralsalzes nachweisen sollte; wie Tabelle 2 zeigt, vermag ein NaCl-Zusatz beim Uransalz die Gelatine zu verkleistern, ein Na_2SO_4-Zusatz dagegen den Schmelzpunkt auf 47° hinaufzusetzen; dasselbe Verhalten zeigte $AlOHSO_4$, das *ohne* Neutralsalz die Gelatine stark anquoll, durch NaCl einen Schmelzpunkt von 76°, durch Na_2SO_4 einen solchen von 86° verursachte.

TABELLE 2

Gerbendes Mittel	S der Gelatine
$UO_2\,(NO_3)_2$ + NaCl	verkleistert
$UO_2\,(NO_3)_2$ + Na_2SO_4	47°
$AlOHSO_4$	stark verquollen
$AlOHSO_4$ + NaCl	76°
$AlOHSO_4$ + Na_2SO_4	86°

Jener Versuch, Komplexsalze auf Gelatine zur Wirkung zu bringen, ergab, wie vorauszusehen war, bei Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure keinerlei Gerbwirkung und trat vielmehr Verkleisterung der mit diesen Lösungen behandelten Gelatine ein.

Als letzte Reihe von Nachtragsversuchen wurden verschiedene neutralsalzhältige Metallsalzlösungen auf Gelatine (48 Stunden) und auf Blösse (72 Stunden) zur Wirkung gebracht und sind diese Ergebnisse in Tabelle 3 niedergelegt.

Die Gerbversuche mit *Gelatine* ergaben hier bei Brom, Jod und den Salzen von Zinn, Vanadin, Gold, Platin und bei $FeOHSO_4$, OsO_4, $ZrO(NO_3)_2$ und $SbCl_3$ sehr gute Resultate, ein Verquellen bezw. ein

Verkleistern trat aber bei den Salzen von Cer, Wismut, Silber und Uran ein, was wieder teilweise auf den Gehalt an Neutralsalzen zurückzuführen ist, der bei Bi und Ce aber wegen der sonst eintretenden Hydrolyse der Metallsalze erforderlich war. Niedere Werte

TABELLE 3

Gerbendes Mittel	S der Gelatine	Blösse		
		Sr	K	HD
Br + Na acetat	80°	—	41 %	—
J + Na acetat	56°	—	74 %	—
$CeCl_3$ + KCl	verkleistert	54°	64 %	2^h
$CuSO_4$ + Na_2SO_4	40°	64°	57 %	$1\frac{1}{4}^h$
$AlOHSO_4$ + NaCl	—	65°	66 %	1^h
Pb acet. + Na acet.	32°	56°	59 %	$\frac{1}{2}^h$
$Bi(NO_3)_3$ + NaCl	verkleistert	48°	66 %	$\frac{3}{4}^h$
$AgNO_3$ + $NaNO_3$	,,	64°	46 %	$5\frac{1}{4}^h$
$AuCl_3$ + Na_2SO_4	100°	77°	59 %	$2\frac{3}{4}^h$
$Hg_2(NO_3)_2$ + KNO_3	verflüssigt	65°	56 %	$2\frac{1}{4}^h$
$PtCl_4$ + Na_2SO_4	>100°	64°	43 %	$3\frac{1}{4}^h$
$SnCl_2$ + NaCl	55°	50°	57 %	$1\frac{1}{2}^h$
$UO_2(NO_3)_2$ + NaCl	verkleistert	51°	55 %	$\frac{1}{2}^h$
$Th(NO_3)_4$ + Na_2SO_4	44°	46°	55 %	$\frac{1}{2}^h$
VCl_3	51°	50°	64 %	$\frac{1}{2}^h$
$FeOHCl_2$ + NaCl	120°	—	—	—
$ZrO(NO_3)_2$	100°	—	—	—
OsO_4	>135°	90°	—	>20^h
$SbCl_3$ + NaCl	>120°	60°	—	—

ergaben nur die Kupfer-, Blei- und Thor-Salze. Auffallend stark zeigte sich die Gerbwirkung bei OsO_4; dieses Salz färbte die Gelatine durch und durch tiefrotbraun, die Blösse durch und durch schwarz. Der Schmelzpunkt der Osmium-Gelatine lag über 135°, ein Hydrolysenversuch dieser Gelatine zeigte, dass selbst nach 20 Stunden Kochen keinerlei Veränderung der Folie zu erkennen war. Die OsO_4-gegerbte Blösse zeigte sich bei 15 stündiger Hydrolyse noch vollständig unverändert, wurde salzsaure Hydrolyse angewandt, so trat hierbei nach zweistündiger Dauer Zerfall ein, nach 9 Stunden blieb nur mehr ein schwarzes Pulver als unlöslicher Rückstand.

gestellt werden; bei $AgNO_3$ trat ausserdem ein maximales Durchdringen der Gelatingallerte auf, indem bereits nach zehntägiger Diffusions-Dauer bei fast allen Gallerten eine bis zum unteren Ende des Reagenzrohres vorhandene Ringbildung und Dunkelfärbung der Gallerte beobachtet wurde. Es traten hier zahlreiche regelmässig abwechselnde hell- bis dunkelbraune Ringe auf, die aber nur auf der Oberfläche der Gallerte, also an den dem Lichte ausgesetzten Wandpartien vorhanden waren; diese mehrfärbige Ringbildung stellt also eine photochemische Reaktion zwischen dem Silbersalz und der alkalischen Gelatinegallerte vor und ergab dort dunkle Ringe, wo höhere Basizität vorhanden war, während die sauren Zonen nur hellbraune Ringe bildeten. Bei einigen stark auf die Gelatine wirkenden Metallsalzen konnte ein Abheben bikonvex begrenzter, dunkelfarbiger Linsen festgestellte werden, welche in die Metallsalzlösung hinaufgehoben wurden und äusserst feste und harte Gebilde vorstellten. Diese Erscheinung zeigte sich besonders bei Platin, Gold und Osmium und trat beim letzteren am stärksten unter Bildung *mehrerer* Linsen auf.

Die Länge der von den Metallsalzen durchdrungenen Gelatinegallerte steht im allgemeinen im umgekehrten Verhältnis zur Gerbintensität der betreffenden Salze und es konnten insbesondere bei den Salzen von Chrom, Platin, Gold, Quecksilber und Uran nur kurze Diffusions-Zonen festgestellt werden; eine Ausnahme machte nur $AgNO_3$, das bei hoher Gerbintensität eine maximale Länge an durchdrungener Gelatineschicht ergab.

Bezüglich der Gerbintensität der Metallsalze, wie sie sich hier durch die Schmelzpunktsbestimmung der einzelnen Gallerten-Zonen ergab, kann folgendes gesagt werden. Bringen wir die jeweils festgestellten maximalen Schmelzpunkte der Gallertenteile in eine abfallende Reihe, so erhalten wir:

Chrom (>290), Osmium (235), Aluminium (230), Platin (225), Gold (195), Jod (185), Zirkon (165), Mercuri (130), Vanadin (120), Silber, Ferri (100), Uran (76), Brom (75), Ferro (72), Thor (70), Mercuro (52), Cer (49), Kupfer (48), Nickel (43), Blei (41), Zink (40), Cadmium (39), Zinn (34).

Bei $AlOHSO_4$ vermochte die NaOH-Gallerte den maximalen Schmelzpunkt zu ergeben, die Na_2HPO_4-Gallerte kam diesem Maximum am nächsten; dasselbe Verhalten zeigten die meisten Metallsalze, eine Ausnahme machten nur Silber, Jod, Brom, Kupfer, Ferro,

Platin, Uran und Vanadin, bei denen die $CaCO_3$-Gallerte den maximalen Schmelzpunkt ergab. Bei Gold ergab die Na_2CO_3-Gallerte, bei Mercuro die $Na_2B_4O_7$-Gallerte, und bei Wolfram die Na_2SO_3-Gallerte den höchsten Wert. Charakteristisch war hier ferner das Verhalten der Na_2SO_3-Gallerte, welche auch bei Chrom einen Schmelzpunkt von über 290° ergab, also *keine* Komplexsalzbildung verursachte.

Keine, bezw. eine nur ganz minimale Gerbintensität wiesen folgende Salze an Cadmium, Mangan, Magnesium, Selen und die komplexen Salz Molybdänphosphorsäure und Wolframphosphorsäure.

Von denjenigen Metallsalz-Gallerten, die Schmelzpunkte über 100° aufwiesen, wurde auch noch deren Hydrolysendauer festgestellt und ergab diese folgende Werte:

$AlOHSO_4$	in	$NaOH$-	Gallerte (1,2 %)	10½ St.
$AuCl_3$	„	Na_2CO_3-	Gallerte (3 %)	8 „
$CrOHSO_4$	„	allen	Gallerten	>50 „
$HgCl_2$	„	$NaOH$-	Gallerte (1,2 %)	3½ „
$PtCl_4$	„	$NaOH$-	Gallerte (0,6 %)	13 „
VCl_3	„	$CaCO_3$-	Gallerte (3 %)	½ „
Jod	„	Na_2CO_3-	Gallerte (0,9 %)	2 „
OsO_4	„	Na_2SO_3-	Gallerte (0,9 %)	48 „
$ZrO(NO_3)_2$	„	$NaOH$-	Gallerte (0,9 %)	13 „

Bringen wir diese Werte der Hydrolysendauer ebenfalls in eine abfallende Reihe, so kommen wir zur folgenden Aufstellung:

Cr > OsO_4 > Zr, Pt > Al > Au > Mercuri > J > V

Es zeigt somit die Höhe der Hydrolysendauer und jene des Schmelzpunktes teilweise Unterschiede in der Klassifikation der Gerbintensität der einzelnen anorganischen Gerbmittel, was bei der Hydrolysendauer vorwiegend auf Sekundärprozesse (z.B. Säure-Abspaltung) zurückzuführen ist.

Diese Arbeitsweise mit den alkalischen Gelatine-Gallerten hat somit nicht nur eine gut brauchbare Prüfungsmethode für solche anorganische Gerbmittel ergeben, deren die Gerbung störender saurer Anteil sonst bei Gelatinefolien zur Geltung kommt, sondern sie hat

auch die Klassifikation der gerbenden Metallsalze in eine solche Gruppierung gebracht, welche unseren bisherigen gerbereichemischen Erfahrungen entspricht. Insbesondere hat sie Salze, wie z. B. Cadmium und Magnesium aus der Reihe der merklich gerbenden Metallsalze*) ausgeschieden, dagegen wieder andere Salze, wie z.B. Vanadin und Osmium, die als nichtgerbende Salze*) angesprochen wurden, in die Reihe der gut gerbenden Metallsalze verlegt.

Bei dieser Untersuchung ergaben nur noch einige Metallsalze (Wismut, Antimon und Zinn) keine greifbaren Resultate, weil erstere einen Ueberschuss an Neutralsalz erforderten, [illegible]h klare, nicht hydrolytisch gespaltene Lösungen zu ergeben und dieser Neutralsalz-Zusatz bekanntlich verflüssigend auf Gelatine und deren Gallerte wirkt. Aus Versuchen, die noch im Gange sind, konnte aber ersehen werden, dass solche Salz wie auch die oben genannten Komplexsalze Gelatine-Fällungen geben und dass es nun möglich ist, den Schmelzpunkt dieser Fällungen zu ermitteln, so dass es dann auch gelingen dürfte, für jene Stoffe, für welche nach den bisher angewandten Methoden noch keine zahlenmässige Gerbintensität feststellbar war, eine solche ermittelt werden kann.

---

*) Scheider u. Simaček: Collegium 481, 368 (1911).

TABELLE 4

	Na OH		Na_2CO_3			Na_2HPO_4		
	0,6 %	1,2 %	1,6 %	1,2 %	3 %	0.6 %	1,2 %	3 %
$AlOHSO_4$	205°	230°	65°	78°	90°	189°	215°	100°
$AgNO_3$	45°	58°	38°	39°	39°	36°	36°	36°
$AuCl_3$	145°	Gall.	138°	155°	195°	115°	124°	142°
$CeCl_3$	4[illegible]	38°	38°	37°	36°	36°	36°	36°
$CrOHSO_4$	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°
$CuSO_4$	45°	Gall.	40°	40°	40°	39°	39°	39°
$CoCl_2$	53°	Gall.	38°	34°	32°	36°	36°	37°
$CdSO_4$	39°	Gall.	39°	36°	35°	35°	36°	37°
$FeSO_4$	40°	Gall.	65°	63°	60°	36°	36°	36°
$FeCl_3$	100°	100°	100°	75°	70°	100°	82°	75°
$Hg_2(NO_3)_2$	40°	38°	37°	36°	33°	34°	34°	34°

TABELLE 5

	Na OH		Na_2CO_3			Na_2HPO_4		
	0,6 %	1.2 %	0,6 %	1,2 %	3 %	1.6 %	1.2 %	3 %
$HgCl_2$	93°	130°	44°	57°	75°	41°	42°	43°
$MnSO_4$	38°	Gall.	37°	36°	35°	36°	36°	37°
$MgSO_4$	38°	28°	37°	35°	32°	35°	36°	37°
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	41°	32°	37°	37°	38°	36°	36°	36°
$PtCl_4$	223°	210°	155°	>100°	218°	150°	155°	157°
TiO_3K_2	34°	flüssig	38°	43°	27°	37°	36°	35°
$Th(NO_3)_4$	70°	47°	40°	43°	43°	47°	37°	37°
$UO_2(NO_3)_2$	51°	27°	44°	45°	45°	51°	42°	36°
VCl_3	100°	100°	68°	82°	98°	61°	58°	48°
$ZnSO_4$	40°	31°	40°	38°	38°	38°	38°	38°
H_3WoO_{10}	35°	flüssig	38°	38°	38°	37°	37°	37°

TABELLE 6

	$Na_2B_4O_7$			Na_2SO_3			$CaCO_3$		
	0,6%	1,2%	3 %	0,6%	1,2%	3 %	0,6%	1,2%	3 %
$AlOHSO_4$	75°	78°	92°	75°	77°	77°	37°	82°	38°
$AgNO_3$	34°	36°	41°	36°	36°	36°	80°	37°	100°
$AuCl_3$	155°	180°	183°	132°	115°	[illegible]	129°	145°	165°
$CeCl_3$	37°	36°	46°	37°	38°	[illegible]	37°	36°	35°
$CrOHSO_4$	> 290°	> 290°	> 290°	290°	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°	> 290°
$CuSO_4$	43°	44°	45°	44°	41°	41°	43°	44°	48°
$CoCl_2$	37°	37°	45°	35°	35°	36°	37°	36°	35°
$CdSO_4$	35°	36°	37°	38°	38°	38°	38°	38°	37°
$FeSO_4$	60°	60°	60°	60°	60°	60°	68°	69°	72°
$FeCl_3$	75°	75°	75°	69°	69°	70°	74°	74°	74°
$Hg_2(NO_3)_2$	34°	36°	62°	34°	35°	53°	36°	36°	36°

TABELLE 7

	$Na_2B_4O_7$			Na_2SO_3			$CaCO_3$		
	0,6%	1,2%	3 %	0,6%	1,2%	3 %	0,6%	1,2%	3 %
$HgCl_2$	42°	43°	56°	40°	40°	40°	50°	65°	110°
$MnSO_4$	37°	36°	35°	37°	37°	38°	56°	36°	36°
$MgSO_4$	36°	36°	36°	38°	38°	38°	36°	37°	38°
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	36°	37°	40°	38°	38°	38°	37°	37°	37°
$PtCl_4$	180°	185°	200°	145°	140°	125°	185°	195°	225°
TiO_3K_2	37°	37°	37°	38°	38°	38°	37°	37°	37°
$Th(NO_3)_4$	44°	47°	48°	44°	44°	46°	50°	52°	55°
$UO_2(NO_3)_2$	42°	43°	45°	50°	50°	50°	42°	52°	76°
VCl_3	50°	60°	80°	70°	78°	88°	73°	91°	120°
$ZnSO_4$	38°	39°	39°	38°	38°	37°	38°	38°	38°
H_3WoO_{10}	35°	35°	35°	38°	37°	37°	36°	36°	36°

TABELLE 8

	Na O H		Na_2 C O_3		Na_2 H P O_4	
	0,9 %	1,8 %	0,9 %	1,8 %	0,9 %	1,8 %
J	75°	Gall.	185°	140°	30°	45°
Br	33°	Gall.	35°	35°	33°	33°
H_2SeO_3	36°	Gall.	31°	34°	34°	33°
OsO_4	220°	195°	225°	210°	230°	225°
$Na_2WoO_4 + C_2H_4O_2$	34°	Gall.	34°	35°	35°	36°
$MoO_3H_3PO_4$	35°	Gall.	36°	36°	35°	35°
$W(OH)_4H_3PO_4$	34°	Gall.	36°	36°	32°	34°
$NiSO_4$	43°	Gall.	38°	39°	37°	37°
$ZrO(NO_3)_2$	165°	Gall.	150°	155°	150°	150°

TABELLE 9

	Na_2 B_4 O_7		Na_2 S O_3		Ca C O_3	
	0,9 %	1,8 %	0,9 %	1,8 %	0,9 %	1,6 %
J	35°	36°	36°	35°	35°	38°
Br	33°	33°	33°	33°	35°	35°
H_2SeO_3	33°	33°	33°	32°	33°	33°
OsO_4	230°	220°	235°	230°	225°	220°
$Na_2WoO_4 + C_2H_4O_2$	35°	35°	34°	34°	34°	34°
$MoO_3H_3PO_4$	35°	35°	36°	35°	35°	34°
$W(OH)_4H_3PO_4$	34°	34°	35°	35°	35°	34°
$NiSO_4$	39°	38°	39°	38°	38°	39°
$ZrO(NO_3)_2$	140°	135°	155°	150°	150°	140°

Synthese gerbender Stoffe

VII. Mitteilung aus dem Institute für Gerbereiwissenschaft.

Von

Prof. Dr. G. Grasser und **K. Hirose**

2. Teil[1]

In der ersten dieses Gebiet behandelnden Veröffentlichung[2] wurden bereits Kondensationen der PHENOLSULFOSÄURE in alkoholischer Lösung mit einer Anzahl von organischen Kondensationsmitteln beschrieben. In Ergänzung dieser Ergebnisse wurden nun weitere Aldehyde herangezogen und diese in methyl-und äthylalkoholischer und in acetoniger Lösung angewandt; ausserdem wurde jeder Versuch noch unter Zufügen überschüssiger Schwefelsäure wiederholt. Ausser der Phenolsulfosäure wurden noch die Sulfosäuren der ein- und mehrwertigen Phenole herangezogen und diese mit denselben Kondensationsmitteln und auf dieselbe Art zur Kondensation gebracht.

Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung unterrichten die nachfolgenden Tabellen; es kam stets 1 Gewichtsteil Sulfosäure auf 5 Volumenteile Lösungsmittel (CH_3OH, C_2H_5OH, CH_3COCH_3) zur Anwendung; die Menge des Kondensationsmittels ist stets bei demselben in Klammer angeführt und zwar bei festen Stoffen in Gewichtsteilen, bei flüssigen in Volumenteilen. Wurde die Kondensation mit überschüssiger Schwefelsäure durchgeführt, so kam von letzterer ein Volumenteil zur Anwendung.

1) I. Teil: G. GRASSER, Journ. Coll. Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIV, 3, 73 (1929)

2) GRASSER: Journ. College Agric. Hokk. Imp. Univ. XXIV, 3, 73 (1929)
[Jour. Agric. Facul. Hokkaido Imp. Univ., Sapporo, Vol. XXIII, pt. 6.

PHENOL-REIHE

TABELLE I

Glyzerin (3)

CH_3OH	6h: hellbraune klare Fl. in Wasser klar lösl.+Gelatine: O Sulfurierungs-Produkt in Wasser kolloidal lösl.+Gelatine: vollständige Fällung. 12h: ebenso.
,, $+H_2SO_4$	2h: hellbr. klare Fl. in Wasser milchigweiss lösl.+Gelatine: O Sulf. Prod. in Wasser koll. lösl.+Gelatine: vollst. Fllg. 5h: *ebenso* 10h: rotgelbe Fl. neben schwarzbr. Bakelit; erstere in Wasser koll. lösl.+Gelatine: O Sulf. Prod. in Wasser koll. neben Suspension lösl.; Filtrat +Gelatine: vollständige Fllg.
C_2H_5OH	6h: hellbraune klare Fl. in Wasser klar lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. in Wasser koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 12h: ebenso.
,, $+H_2SO_4$	5 Min.: d. braune Fl. in Wasser klar lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. in Wasser koll. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. 2h: braune, etwas viscose Fl. in Wasser vollst. klar lösl.+Gelatine: O Sulf. Prod. in Wasser klar lösl.+Gelat.: +vollst. *Fllg.* 5h: braune visc. Fl. in W. koll. lösl. neben Suspens.+Gelat.: *stark* Fllg. Sulf. Prod. i. W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	2h: rotgelb. Fl. i.W. milchigweiss lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 5h: ebenso; Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: rotbr. Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: Vollst. Fllg. 2h: schwarzbr. visc. Fl. i.W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE II

Saligenin (1)

CH_3OH	5^h : hellgelb. Fl. i.W. milchig lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 10^h : ebenso; Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	3^h : milchig Fl. u. schleimig Masse; erstere i.W. teilw. lösl. +Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 7^h : rotgelbe Fl. neben rotgelb. Bakelit; erstere i.W. lösl. +Gelat : vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Bakelit sulf. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
C_2H_5OH	5^h : hellgelbe klare Fl. i.W. milchigweiss lösl.+Gelat.: Spur Fll. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.:leichte Fllg. 10^h : ebenso; Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	$3\frac{1}{2}^h$: hellrote koll. Fl. neben weicher unlösl. Masse; erstere i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Unlösl. sulf. in W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
Aceton	30 Min.: rotgelb. Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 3^h : rotbr. Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: starke Fllg. 6^h : ebenso
,, $+H_2SO_4$	10 Min.: rotbr. Fl. u. Bakelit; erstere i.W. teilw. lösl.+ Gelat.: Spur Fllg.; letztere sulf. i.W. klar lösl.+ Gel.: starke Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbraune Fl. u. viel Bakelit; erstere i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+ Gelat.: vollst. Fllg. Bakelit sulf. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE III

Piperonal (1)

CH_3OH	2h: rotbr. Fl. i.W. teilweise lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. etwas lösl.+Gelat.: starke Fllg. $6\frac{1}{2}$h: ebenso
,, $+H_2SO_4$	1h: rotviolette Fl. u. wenig Bakelit; i.W. koll. lösl.+Gelatine: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilweise lösl.+Gelat.: starke Fllg. 3h: ebenso
C_2H_5OH	2h: hell br. Fl. i.W. mit Emulsion lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollständige Fllg. 6h: braune Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollständige Fllg.
,, $+H_2SO_4$	1h: schwarzviolette Fl. u. Bakelit; erstere i.W. mit Suspens. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3h: wie vorher; Bakelit sulf. i.W. teilw. lösl+Gelat.: starke Fll.
Aceton	30 Min.: rotbr. etwas visc. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 1h: schwarzbr. visc. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3h: ebenso

TABELLE IV

Anisaldehyd (1)

CH_3OH	1h: rote Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. prächtig tiefviolett, i.W. vollst. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 3h: rote Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: koll. Trübung. 7h: ebenso; Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: Fällg.

,, $+H_2SO_4$	1h: rote Fl. u. Spur Bakelit; i.W. teilw. lösl.+Gelat leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: Leichte Fllg. 5h: rote visc. Fl. u. viel Bakelit; erstere i.W. teilw. lösl.+ Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Bakelit sulf. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	1h: rote Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 3h: ebenso; Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 9h: rote Fl. u. wenig Bakelit; erstere i.W. teilw. lösl.+ Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: Fllg. Bakelit sulf. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	1h: braune Fl. u. Spur Bakelit; erstere i.W. teilw. lösl.+ Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg. 2h: braune, sehr visc. Fl. u. viel Bakelit; erstere i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Bakelit sulf. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1h: rote Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: O 4h: braune visc. Fl. i.W. Spur lösl. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 6h: ebenso
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: braune visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 40 Min.: tiefbr. sehr visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leicht. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE V

Vanillin (1)

CH_3OH	3^h: violette Fl. i.W. als Emuls. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: Spur Fllg. 6^h: tiefviolett. Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: d. blauviolett. zieml. visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: ebenso
C_2H_5OH	1^h: rotviolet. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i W. mit Spur Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 3^h: rotviolett. etwas visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. löst.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: tiefviol. visc. Fl. i.W. wenig lösl. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH koll. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: braune, sehr visc. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	30 Min.: rotviol. visc. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso +Gelat.: vollst. Fllg. 1^h: braune visc. Fl. i W. Spur lösl. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: starke Fllg.

TABELLE VI

Methylal (2)

CH_3OH	3h: klare farbl. F. i.W. klar lösl. + Gelat.: leichte koll. Trbg. Zusatz *kalter* H_2SO_4 i. Uebersch. gibt d. rote Fl., i.W. klar lösl. + Gelat.: vollst. Fllg. Erhitzen mit H_2SO_4 gibt teilw. unlösl. Kond. Prod.
„ $+ H_2SO$	Methylal (1) 15 Min: bräunl. Fl. u. Spur Bakelit, i.W. klar *lösl.* + *Gelat.*: vollst. Fllg. 6h: schwarzbr. visc. Fl. i.W. koll. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	Methylal (2) 5h: *hellgelbe* klare Fl. i.W. mit Emuls. lösl. + Gelat.: starke Fllg. Kond. Prod. in *kalte* H_2SO_4 eingetropft, gibt tiefrote Fl. i.W. klar lösl. + Gelat.: vollst. Fllg. Kond. Prod. mit H_2SO_4 *schwach* erwärmt, ebenso; *stärker* erwärmt gibt i.W. unlösl. Produkt.
„ $+ H_2SO_4$	Methylal (1) 15 Min.: bräunl. Fl. u. Spur Unlösl. i.W. klar lösl. + Gelat.: vollst. Fllg. 3½h: gelbbr. Fl. u. viel Bakelit; erstere i.W. koll. *lösl.* + Gelat.: vollst. Fllg. Bakelit bleibt i. H_2SO_4 fast unlösl.
Aceton	Methylal (2) 1h: d. *rotbr.* Fl. i.W. klar lösl. + Gelat.: O *Kalte* Sulf. gibt i.W. lösl. Fl. + Gelat.: vollst. Fllg. 5h: d. rotbr. klare Fl. i.W. teilw. lösl. + Gelat.: leichte Fllg. *Kalte* Sulf. gibt i.W. d. rote, klare Fl. + Gelat.: vollst. Fllg. 6h: d. braune, harte Masse. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.
„ $+ H_2SO_4$	Methylal (1) 10 Min.: rotbr. zieml. visc. Fl. i.W. teilw. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl. + Gelat.: starke Fllg. 1½h: rotbr. Fl. u. Bakelit; erstere i.W. teilw. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl. + Gelat.: leichte Fllg. Bakelit sulf. i.W. teilw. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle VII

Paraldehyd (2)

CH_3OH	$2\frac{1}{2}^h$: hellgelb. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 5^h: hellbr. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 7^h: d. braune, etwas visc. Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
„ $+H_2SO_4$	Paraldehyd (1) 15 Min: blauschwarze Fl. u. unlösl. Teile, i.W. kaum lösl. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. Fl. i.W. u. NaOH kaum lösl. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	Paraldehyd (2) $2\frac{1}{2}^h$: braune Fl. i.W. mit leichter Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 6^h: d. rotbr. Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 8^h: ebenso
„ $+H_2SO_4$	Paraldehyd (1) 2 Min.: schwarzbr. Fl. u. Unlösl. i.W. u. NaOH kaum lösl. 15 Min.: bröslige Masse; Sulf. Prod. i.W. unter starker Susp. lösl.+Gelat.: O
Aceton	Paraldehyd (2) 10 Min.: d. braune Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 2^h: d. braune, zieml. visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. mit Susp. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 5^h: d. braune, visc. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. u. NaOH wenig lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
„ $+H_2SO_4$	Paraldehyd (1) 25 Min.: d. braune, visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. wenig lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 1^h: starke visc., etwas gallertig. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.

TABELLE VIII

Zimtaldehyd (1)

CH_3OH	1^h: d. rotbr. Fl. i.W. als Emuls. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 6^h: d. rotbr. Fl. u. Spur Bakelit, i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	5 Min.: rotbr. Fl. mit Spur Unlösl. i.W. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 45 Min.: d. rotbr. Fl. i.W. hochkoll. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. hochkoll. lösl.+Gelat.: Fllg.
C_2H_5OH	1^h: d. braune Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. u. NaOH koll. lösl.+Gelat. leichte Fllg. 6^h: d. braune Fl. u. wenig Bakelit, i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	3 Min.: rotbr. Fl. i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 30 Min.: d. braune Fl. i.W. hochkoll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W.u. NaOH koll. lösl.+Gelat.: vollst.
Aceton	30 Min.: rotbr. zieml. visc. Fl. i.W. als Emuls. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: d. braune Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $3\frac{1}{2}^h$: d. braune Fl. u. etwas Bakelit, i.W. u. NaOH kaum lösl. Sulf. Prod. i.W. u. NaOH wenig lösl.+Gelat.: Spur Fllg.
,, $+H_2SO_4$	5 Min.: rotbr. zieml. visc. Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 30 Min.: d. rotbr. visc. Fl. i.W. teilw.+lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.

TABELLE IX

Chloral (1)

CH_3OH	1^h: vollst. unveränderte farbl. Fl.
,, $+H_2SO_4$	2^h: hellbr. Fl. i.W. teilw. koll. lösl.+Gelat.: Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: Starke Fllg. 5^h: braune Fl. i.W. koll. getrübt lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	30 Min.: unveränderte farbl. Fl.
,, $+H_2SO_4$	3^h: braune Fl. i.W. teilw. koll. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 6^h: rotbr. Fl. u. Bakelit, erstere i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Bakelit sulf. i. W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Bakelit sulf. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1^h: rotbr. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 3^h: ebenso; Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 7^h: d. braune Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: Starke Fllg. 11^h: schwarzbr., sehr visc. Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

BRENZKATECHIN-REIHE.

TABELLE X

Formaldehyd (3)

CH_3OH	5^h: blassbraune Fl. 10^h: ebenso; +Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	15 Min.: d. braune Fl.+Gelat.: vollst. Fllg. 25 Min.: d. braune Fl., beginnt gallertig zu werden.
C_2H_5OH	1^h: hellbr. Fl. 2^h: ebenso: +Gelat.: starke Fllg. 3^h: ebenso; +Gelat.: vollst. Fllg.

„ $+ H_2SO_4$	20 Min.: d. brauue Fl. + Gelat.: starke Fllg. 25 Min.: beginnt gallertig zu werden.
Aceton	3h: d. braune Fl. + Gelat. vollst. Fllg.
„ $+ H_2SO_4$	10 Min.: dickfl. Masse. i.W. wenig lösl., i. NaOH vollst. lösl. + Essigs. ebenso + Gelat.: vollst F lg.

Tabelle XI

Furfurol (3)

CH_3OH	4 Min.: schwarzbr. feste Masse, i.W. unlösl. i. NaOH sehr wenig lösl.
C_2H_5OH	8 Min.. schwarzbr. dicke Masse i.W. u. NaOH kaum lösl. + Gelat.: O
Aceton	9 Min. fast schwarze feste Masse, i.W. u. NaOH kaum lösl.
	Furfurol (2)
CH_3OH (20)	20 Min.: d. br. Fl. + Gelat.: O $1\frac{1}{2}$h: d. br. Fl. i.W. koll. lösl. + Gelat.: O
C_2H_5OH (20)	10 Min.: d. br. Fl., i.W. u. NaOH sehr wenig lösl. + Gelat.: O 1h: ebenso
Aceton (20)	12 Min.: d. blaue Fl. + Gelat.: O 50 Min.: ebenso 2h: d. braune, etwas gallertig. Fl., i.W. u. NaOH unlösl.
CH_3OH (15) $+ H_2SO_4$	10 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. u. NaOH unlösl. durch Sulf. i.W. unlösl.
C_2H_5OH (15) $+ H_2SO$	10 Min.: schwarzbr. teilw. unl., i. NaOH teilw. lösl. + Essigs. + Gelat.: O
Aceton (20) $+ H_2SO_4$	10 Min.: blauschwarze Fl. + Gelat.: Spur Fllg. 1h: schwarzbr. dickfl. Masse, i.W. u. NaOH unlösl. nach Sulf. i.W. unlösl.

Tabelle XII

Benzaldehyd (1)

CH_3OH	30 Min.: milchig getrübte Fl. $6\frac{1}{2}^h$: hellbr. koll. Fl. i.W. zieml. lösl.+Gelat.: O
C_2H_5OH	30 Min.: milchig getrübt. $6\frac{1}{2}^h$: braune klare Fl., i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	30 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. u. NaOH unlösl.
CH_3OH+ H_2SO_4	$1\frac{1}{2}^h$: braune klare Fl., i.W. stark koll. getrübt lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH+ H_2SO_4	$1\frac{1}{2}^h$: braunviolett. Fl. i.W. teilw. koll. lösl.+Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i.W. rotbr. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton + H_2SO_4	10 Min.: d. rotbr. dickfl. Masse i.W. sehr wenig lösl. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XIII

Salicylaldehyd (1)

CH_3OH	8 Min.: rote Fl. i.W. teilw., i. NaOH vollst. gelb lösl.+ Gelat.: O 30 Min.: ebenso $3\frac{1}{2}^h$: rote klare Fl. i.W. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. rotgelb lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	10 Min.: blutrote Fl. i.W. unl., i. NaOH koll. lösl.+Essigs: stark koll. getrübte Fl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	8 Min.: rote Fl. i.W. teilw., i. NaOH vollst. lösl.+Gelat.: O $3\frac{1}{2}^h$: schwarze unlösl. Fl. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	15 Min.: rote, visc. Fl. i.W. kaum lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	30 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. u. NaOH unlösl.
,, $+H_2SO_4$	15 Min.: rotbr. visc. Fl. i.W. fast unlösl. Sulf. Prod. i.W. rotbr. lösl.+Gelat.: starke Fllg.

Tabelle XIV

Protokatechualdehyd (2)

CH_3OH	30 Min.: rotbr. Fl. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. Fl. i.W. unlösl., i. NaOH lösl.+Essigs. ebenso +Gelat. vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	10 Min.: tiefgrünschwarze Fl. i.W. mit Susp. lösl., i. NaOH zur stark koll. getrübt. Fl. lösl.+Essigs.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: Fllg.
C_2H_5OH	30 Min.: grünschwarz. Fl. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarze, etwas visc. Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 4^h: schwärzl. i.W. unlösl. Fl. i. NaOH lösl.+Essigs. Susp.+ Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	10 Min.: fast schwarze, visc. Fl. i.W. unlösl. i. NaOH koll. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	15 Min.: schwarzbr. visc. Fl. i.W. fast unlösl. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	10 Min.: schwärzl. visc. Fl. i.W. unlösl., i. NaOH lösl. Sulf. Prod. i.W. unlösl.

Tabelle XV

Glukose (3)

CH_3OH	$1\frac{1}{2}^h$: blassbr. Fl. i.W. lösl.+Gelat.: O 8^h: mittelbr. Fl. i.W. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. blauschwarz koll. lösl.+Gelat.: mässig. Fllg. stärker erhitzen i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst Fllg.
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: tiefbr. Fl. i.W. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. unlösl 6^h: schwarzbr. Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i.W. unlösl.. i. NaOH teilw. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: Fllg.

C_2H_5OH	2^h: braune Fl. i W. lösl. + Gelat.: O $6\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. visc. Fl. i.W. klar lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.
,, + H_2SO_4	30 Min.: d. rotbr. Fl. i.W. lösl. + Gelat.: leichte Fllg. 2^h: schwarzbr. Fl. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: leichte Fllg.
,, Aceton	30 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. lösl. + Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. unlösl. 6^h: schwarze unlösl. Masse, i. NaOH kaum lösl.
,, + H_2SO_4	30 Min.: tiefbr. visc. Fl. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll lösl. + Gelat.: Fllg. 2^h: schwarzbr. visc. Fl. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. unlösl., i. NaOH zieml. lösl. + Essigs. ebenso + Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XVI

Phosphorpentoxyd (2)

CH_3OH	$1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. Fl. i.W. lösl. + Gelat.: leichte Fllg. $2\frac{1}{2}^h$: schwarze visc. Fl. i W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. mit Spur Susp. lösl. + Gelat.: Fllg. (mässige Guajacolbildung) [1]
,, + H_2SO_4	30 Min.: braunschwarze Masse, i.W. teilw. lösl. + Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: Fllg. (merkliche Guajacolbildung)
C_2H_5OH	$1\frac{1}{2}^h$: äusserl. unveränd. Fl. + Gelat.: O 2^h: schwarzbr. i.W. unlösl. Fl. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.
,, + H_2SO_4	30 Min.: unverändert + Gelat.: O $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. mässig visc. Fl. i.W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. unlösl.
Aceton	30 Min.: schwarzbr. visc. Fl. i.W. nur teilw. lösl. + Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. koll. lösl. + Gelat.: O
,, + H_2SO_4	$\frac{3}{4}^h$: schwarze, breiige Masse, i.W. unlösl. Sulf. Prod. ebenso

1) $C_6H_4<^{OH}_{OH} + CH_3OH \xrightarrow{P_2O_5} C_6H_4<^{OH}_{OCH_3} + (H_2O + P_2O_5)$

TABELLE XVII

Glyzerin (3)

CH_3OH	8^h: blassbr. i.W. klar lösl. Fl.+Gelat.: O 25^h: rötl. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat. O Sulf. Prod. tiefrotbr. Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. lösl +Gelat.: O $6\frac{1}{2}^h$: violettschwarze Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	8^h: blassbr. i.W. klar lösl. Fl.+Gelat.: O 15^h: violettschwarze Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	$1\frac{1}{2}^h$: i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: Fllg. 5^h: fast schwarze, visc. Fl. i.W. u. NaOH unlösl. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1^h: i.W. fast unlösl. Fl.+Gelat.: O $5\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. visc. Fl. i.W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	30 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. mit Susp. lösl.: i. NaOH ebenso. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr., zum Teil gallertige Masse, i.W. unlösl.; i. NaOH lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XVIII

Saligenin (2)

CH_3OH	9^h: hellbr. klare Fl. i.W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. klar zur grünlichbr. Fl. lösl.+Gelat.: Fllg.
,, $+H_2SO_4$	45 Min.: teilw. gallertige, i.W. unlösl. Masse. Sulf. Prod. i.W. grünlichbr. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 4^h: schwärzl. Fl. neben gallertig. Bakelit, i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl. mit hellbr. Farbe+Gelat.: Fllg.

C_2H_5OH	9^h: hellbr. klare Fl. i.W. unlösl.; in NaOH lösl.+Essigs. anneutral.+Gelatine: Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar zur grünlichbr. Fl. lösl.+Gelat.: Fllg.
„ $+H_2SO_4$	45 Min.: wie bei CH_3OH 2^h: Gallertige Masse i.W. unlösl. i. NaOH Spur lösl., i. Essigs. zieml. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
Aceton	2^h: d. rotbr. etwas visc. Fl. i.W. unter Susp. lösl.; i. NaOH klar lösl.+Essigs. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
„ $+H_2SO$	10 Min.: tiefrotbr. visc. Fl., teilw. gallertig, i.W. unlösl., i. NaOH lösl.+Essigs. koll. lösl.+Gelat.: Fllg.

RESORCIN-REIHE.

Tabelle XIX

Formaldehyd (2)

CH_3OH	1^h: rötlichgelb. Fl. u. viel Bakelit; erstere i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
„ (10)	5^h: rotgelb. klare Fl. i.W. vollst. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 14^h: ebenso; Sulf. Prod. tiefrot i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	8 Min.: gelbbr. gallertig. Masse, i.W. unlösl., i. NaOH Spur lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i.W. Spur lösl.+Gelat.: O
„ (10)	$1\frac{1}{2}^h$: dünne, rotgelb. Gallerte, i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	8 Min.: hellbr. gallertig. Masse, i.W. unlösl.. i. NaOH Spur lösl. Sulf. Prod. i.W. Spur lösl.
„ (10)	7 Min.: Gallerte i.W. u. NaOH unlösl. Sulf. Prod. i.W. koll.+Gelat.: starke Fllg.
„ (20)	24 Min.: braune, dünne Gallerte, i.W. u. NaOH unlösl. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.

Tabelle XX

Furfurol (1)

CH_3OH	1 Min.: schwarze Masse neben wenig Fl.,; letztere i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, (20)	1 Min.: breiige, teilw. fl. Masse, i.W teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH (10)	3 Min.: dünne Gallerte. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton (10)	1 Min.: schwarze klare Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XXI

Benzaldehyd (1)

CH_3OH	20 Min.: d. rotbr. etwas visc. Fl., i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 2^h: rotbr. visc. Fl. i.W. wenig lösl., i. NaOH vollst. zur kirschroten Fl. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. zur gelb. Fl. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, (10)+ H_2SO_4	40 Min.: schwarzbr. klare Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $3\frac{1}{2}^h$: ebenso, aber i.W. wenig lösl.: i. NaOH zur klaren kirschrot. Fl. löst.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	20 Min.: rotbr. etwas visc. Fl. i.W. vollst. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 2^h: wie oben, aber i.W. koll. lösl.+Gelat. vollst. Fllg. in NaOH zur kirschrot. Fl. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
,, (15)+ H_2SO_4	3^h: rotbr. Fl.W. mit Susp. lösl.+Gelat: vollst. Fllg.: in NaOH koll. unter Susp. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. zur rotgelb. koll. Fl. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Aceton	15 Min.: d. braune visc. Fl. i.W. teilw. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. *i. NaOH teilw. lösl. zur koll. Fl.*+Essigs. ebenso+*Gelat.*: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. zur rotgelb. Fl. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
„ (15)+ H_2SO_4	40 Min.: schwarzbr. Fl. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: Fllg. 3^h: i.W., NaOH u. Essigs. unlösl. Sul. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XXII

Salicylaldehyd (1)

CH_3OH	10 *Min.*: d. *rotbr. visc.* Fl. i.W. z. *rot.* Fl. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 15 Min.: schleimige Fl. i.W. teilw. lösl., i. NaOH fast vollst. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	10 Min: d. rotbr. visc. Fl. i.W. vollst. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 25 Min.: wie vorher, aber stärker visc., i.W. vollst. klar lösl. +Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	15 Min.: d. rotbr. visc. Fl. i.W. nur ganz wenig lösl.+Gelat.: Fllg Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XXIII

Protokatechualdehyd (1)

CH_3OH	10 Min.: tiefrote klare Fl. i.W. vollst. **klar** lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 2^h: ebenso
C_2H_5OH	10 Min.: d. rotbr. klare Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{4}^h$: ebenso

Aceton	10 Min.: tiefschwarze visc. Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 50 Min.: wie vorher, aber i.W. nur teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Unlösl. i.NaOH vollst. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. unter Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XXIV

Glukose (2)

CH_3OH	$1\frac{3}{4}^h$: schwarzbr. klare Fl. i.W. zur klaren, rot. Fl. lösl.+Ge.at.: starke Fllg. 5^h: wie vorher, +Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	$1\frac{3}{4}^h$: d. rotbr. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg. 5^h: wie vorher, aber i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. zur d. rotbr. klaren Fl. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	40 Min.: schwarzbr. koll. Fl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. unter starker Susp. lösl.+Gelat.: O 3^h: schwarzbr. Fl. neben Unlösl.: i.W. unter koll. Trübg. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. i. NaOH koll. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XXV

Glyzerin (3)

CH_3OH	4^h: rötlichgelb. klare Fl. wenig visc. i.W. klar lösl.+Gelat.: O 14^h: wie vorher: +Gelat.: mässige Fllg. 18^h: d. rotbr. Fl. i.W. sehr wenig lösl., i. NaOH vollst. lösl. +Essigs. anneutral.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Pro l. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

,, $+H_2SO_4$	30 Min.: rotbr. klare Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: mässig. Fllg. 3^h: ebenso $6\frac{1}{2}^h$: i.W. unter starker *Susp. lösl.*, i. NaOH klar lösl.+ Essigs. anneutral.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. *klat lösl.*+Gelat.: starke Fllg.
C_2H_5OH	4^h: *rötlichgelb.* wenig visc. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: O 14^h: wie vorher; +Gelat.: mässige Fllg. 27^h: wie vorher; i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
,, $+H_2SO_4$	5 Min.: d. rotbr. visc. Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: mässig. Fllg.
Aceton	1^h: rotgelb. klare Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: O 2^h: rotgelb. Fl. i.W. unlösl.; Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+ Gelat.: O
,, $+H_2SO_4$	3^h: rotgelb. Fl., i.W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. wenig lösl., i.NaOH zieml. lösl+Essigs. *ebenso+Gelat.*: Fllg.

TABELLE XXVI

Saligenin (2)

CH_3OH	30 Min.: rotbr. klare Fl. i.W. zur *milchig-weissen* Fl. *lösl.* +Gelat.: starke Fllg.
,, $+H_2SO_4$	1^h: rotbr. visc. Fl. u. wachsartig. Teile; letztere sulf. i.W. klar lösl.+Gelat.: *vollst. Fllg.*
$C_2H_5OH+H_2SO_4$	1^h: rote visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. lösl. Sulf. Prod. i.W. vollst.+lösl.+Gelat.: Fllg.
Aceton	30 Min.: rotbr. klare Fl. i.W. unlösl., i. NaOH klar lösl., mit Essigs. anneutral.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XXVII

Piperonal (2)

CH_3OH	30 Min.: tiefviolette, etwas visc. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. tiefrotbr., i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	30 Min.: d. rote, visc. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. viel W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	30 Min: tiefschwarz. Fl. i.W. unlösl., i. NaOH sehr wenig lösl. Sulf. Prod. i.W. sehr wenig lösl.+Gelat.: Fllg.; i. NaOH vollst. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XXVIII

Anisaldehyd (2)

CH_3HO	30 Min.: rotbr. klar Fl. i. W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. vollst lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 80 Min.: wie vorher; i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	30 Min.: rotbr. visc. Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	30 Min.: tiefrote, wenig visc. Fl. i.W. unlösl., i. NaOH sehr wenig lösl. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: Fllg.
,, $+H_2SO_4$	5 Min.: tiefrotbr. visc. Fl. i.W. unlösl., i. NaOH ganz wenig lösl. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: starke Fllg.

TABELLE XXIX

Vanillin (2)

CH_3OH	5 Min.: rotvioletto Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. sehr visc. Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	5 Min.: d. rotbr. etwas visc. Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fll. 40 Min.: d. rotbr. stark visc Fl. i.W. wenig lösl. Sulf. Prod. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	5 Min.: fast schwarze, etwas visc. Fl. i.W. zur Susp. lösl., i. NaOH klar lösl.+Essigs. anneutral+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.: i. NaOH koll. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XXX

Methylal (2)

CH_3OH	30 Min.: rotbr. klare Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 2^h: wie vorher 5^h: wie vorher, neben Bakelit; lösl.+Teil.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	30 Min.: rotbr. klare Fl. i.W. vollst. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 40 Min.: rotbr. gallertig. Fl. i.W. unlösl., i. NaOH teilw. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. wenig lösl.+Gelat.: Fllg.
Aceton	5 Min.: hellbr. Masse i.W. sehr wenig lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. losl.+Gelat.: leichte Fllg
	Methylal ($\frac{1}{2}$)
,,	5 Min.: hellbr. Fl. neben gallertig. Teilen; erstere i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Gallerte i. NaOH unlösl. Sulf. Prod. i.W. kaum lösl., i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XXXI

Chloral (1)

CH_3OH	1^h: gelbe Fl. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: Fllg. *Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: koll. Trübg.* 5^h: braune, dünne Fl. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	wie bei CH_3OH
Aceton	1^h: rote. dünne Fl. i.W. kaum lösl. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: O $4\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. ölige Fl. i.W. kaum lösl., i. NaOH ebenso Sulf. Prod. i.W. unter stark. Susp. lösl.+Gelat.. O

Tabelle XXXII

Paraldehyd (2)

CH_3OH	45 Min.: rötl. braune Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 4^h: braune Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 10^h: braune etwas visc. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
„ $+H_2SO_4$	10 Min.: schwarzbr. Fl. u. Unlösl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: wie vorher; i.W. sehr wenig lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. unter stark. Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
C_2H_5OH	45 Min.: braune Fl. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3^h: braune etwas visc. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 6^h: schwarzbr. etwas visc. Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.; i. NaOH lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
„ $+H_2SO_4$	10 Min.: schwarzbr. Fl. u. Unlösl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. Fl. u. Unlösl. i.W. kaum lösl., i. NaOH Spur lösl. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg.; in NaOH teilw. lösl..+Essigs. ebenso+Gelat.: starke Fllg.

Aceton	45 Min.: d. braune Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. $2\frac{1}{2}^h$: d. braune, etwas visc. Fl. i.W. nur Spur lösl.+Gelat.: starke Fllg. i. NaOH nur Spur lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i.W. unter Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. i. NaOH klar lösl.,+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst Fllg.
,, $+H_2SO_4$	5 Min.: schwarzbr. visc. Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. unter starker Susp. lösl.+Gelat.: mässige Fllg. i. NaOH Spur lösl.

TABELLE XXXIII

Zimtaldehyd (1)

CH_3OH	50 Min.: rötl. br. Fl. i.W. koll. unter Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 2^h: d. br. Fl. u. Unlösl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: mässige Fllg.
C_2H_5OH	wie bei CH_3OH
Aceton	50 Min.: rötl. br., etwas visc. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 2^h: wie vorher, aber sehr wenig lösl. Sulf. prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: Fllg. 6^h: wie vorher Sulf. Prod. i.W. klar lösl +Gelat.: vollst. Fllg.

HYDROCHINON—REIHE.

TABELLE XXXIV

Formaldehyd (1)

CH_3OH	$1\frac{1}{2}^h$: *hell grün. Fl. i.W. teilw. lösl. + Gelat.: starke Fllg.* 4^h: i.W. koll. lösl. + Gelat.: stark Fllg. Sulf. Prod. teilw. gallertig, i.W. teilw. lösl. + Gelat.: starke Fllg.
Aceton	30 Min.: d. braune Fl. i.W. klar lösl. + Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: wie vorher; Sulf. Prod. i.W. wenig lösl. + Gelat.: Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH wenig lösl. + Essigs. ebenso.

TABELLE XXXV

Methylal (1)

CH_3OH	1^h: d. braune Fl. i.W. klar lösl. + Gelat.: vollst. Fllg. $3\frac{1}{2}^h$: d. braune Fl. i.W. klar lösl. + Gelat.: starke Fllg. *Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.* Sulf. Prod. i. NaOH mit Susp. lösl. + Essigs. ebenso + Gelat.: vollst. Fllg. 7^h: wie vorher.
Aceton	2 Min.: d. braune i.W. klar lösl. Fl. + Gelat.: vollst. Fllg. 1^h: ebenso; Sulf. Prod. i.W. wenig lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE XXXVI

Paraldehyd (1)

CH_3OH	1^h: braune i.W. klar lösl. Fl. + Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl. + Gelat.: leichte Fllg. 5^h: braune Fl. i.W. milchig getrübt lösl. + Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit starker Susp. lösl. + Gelat.: starke Fllg. 10^h: koll. braune Fl. i.W. koll. mit Susp. lösl. + Gelat. vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit starker Susp. lösl. + Gelat.: vollst. Fllg.

Aceton	30 Min.: rotbr. i.W. teilw. lösl. Fl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 3^h: rotbr. zieml. visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH mit Susp. lösl. $4\frac{1}{2}^h$: wie vorher: Sulf. Prod. i.W. mit mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XXXVII

Furfurol (1)

CH_3OH	1 Min.: d. braune Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: O i. NaOH koll. lösl.+Essigs. fällt unlösl. aus Sulf. Prod. i.W. fast unlösl., ebenso i. NaOH
Aceton	5 Min.: schwarzbr. visc. Fl. i.W. u. NaOH unlösl.

Tabelle XXXVIII

Benzaldehyd (1)

CH_3OH	$1\frac{1}{2}^h$: hellbr. Fl. i.W. milchigweiss lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH mit rotviol. Farbe teilw. lösl.+ Essigs. ebenso+Gelat: vollst. Fllg. 5^h: braune Fl. i.W. koll. lösl.+Gelat: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	10 Min.: braune Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat: vollst. Fllg. 30 Min.: ebenso $1\frac{1}{2}^h$: schwarzbr. visc. Fl. i.W. unlösl. Sulf. Prod. i.W. hochkoll. lösl +Gelat: Fllg.

XXXIX

Salicylaldehyd (1)

CH_3OH	1^h:	rote i.W. teilw. lösl. Fl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	4^h:	rote i.W. teilw. lösl. Fl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. teilw. i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	7^h:	rote Fl. u. etwas Bakelit, i.W. zur Emuls.+Gelat : Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösls.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH teilw. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	$\frac{1}{2}^h$:	d. rote Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. mit Spur Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	$1\frac{1}{2}^h$:	rotbr. visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XL

Protokatechualdehyd (1)

CH_3OH	1^h:	schwarzviol. Fl. i.W. mit Spur Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: starke Fllg.
	$2\frac{1}{2}^h$:	wie vorher
	$6\frac{1}{2}^h$:	schwarzbr. Fl. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	2^h:	d. violette Fl. i.W. zur grünen Susp lösl.+Gelat.: starke Fllg. i. NaOH koll. braun lösl.+Essigs. fällt aus. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
	2^h:	schwarzbr. etwas visc. Fl. i.W. fast unlösl., i. NaOH rotbr. klar lösl., Essigs. fällt unlösl. aus. Sulf. Prod. i.W. zieml. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XLI

Glycerin (1)

CH_3OH	$3\frac{1}{2}^h$: hellgelb. Fl. i.W. klar lösl.+Gelat: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 7^h: ebenso. 20^h: rotbr. klare Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Spur. Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH koll lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1^h: rotbr. kalre Fl. i.W. klar lösl.+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 6^h: rotbr. Fl. i.W. koll. mit Spur Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. mit Spur Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 12^h: wie vorher; Sulf. Prod. i.W. teilw. hochkoll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH vollst. koll. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.

Tabelle XLII

Zimtaldehyd (1)

CH_3OH	1^h: d. braune Fl. i.W. klar lösl +Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 6^h: rotbr. Fl. u. Bakelit i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH koll. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	30 Min.: d. braune Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. $1\frac{1}{2}^h$: wie vorher; Sulf. Prod. etwas gallertig, i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 5^h: d. braune visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. etwas gall. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

GALLUSSAEURE—REIHE

Tabelle XLIII

Formaldehyd (1)

CH_3OH	1h:	braune Fl. u. Spur Bakelit i.W. klar lösl.+Gelat.: leichte Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.
	3½h:	braune Fl. u. Bakelit, i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	6½h:	wie vorher; +Gelat.: vollst. Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
		Sulf. Prod. i. NaOH klar lösl.+Essigs. fällt teilw.+ Gelat.: starke Fllg.
Aceton	1h:	gelbbr. Fl. u. Unlösl.; erstere i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	2½h:	ebenso: Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	4½h:	ebenso.

Tabelle XLIV

Methylal (1)

CH_3OH	1h:	hellbr. Fl. u. Spur Bakelit i.W. klar lösl.+Gelat.: Spur Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.
	3h:	braune Fl. u. Bakelit, i.W. klar lösl.+Gelat.: Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
	6h:	wie vorher; +Gelat.: starke Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg.
Aceton	7 Min.:	rotgelb. Fl. u. Unlösl. i.W. zur Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
		Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
	30 Min.:	wie vorher; Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.

Tabelle XLV

Furfurol (1/2)

CH_3OH	5 Min. schwarzbr. Fl. u. etwas Bakelit, i.W. lösl.+Gelat.: 0 Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 20 Min.: wie vorher; Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl. +Gelat.: *vollst. Fllg.*
Aceton	5 Min.: schwarzbr. Fl. u. Spur Bakelit, i.W. teilw. lösl.+ Gelat.: 0 Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. *lösl.+Gelat.: vollst.* Fllg. 20 Min.: visc. schwarzbr. Fl. i.W. wenig lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. *Sulf. Prod.* i.W. u. NaOH unlösl.

Tabelle XLVI

Paraldehyd (1)

CH_3OH	1^h: *hellbr. Fl. u. Spur Bakelit*, i.W. koll. lösl.+Gelat.: Spur *Fllg.* Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 4^h: wie vorher; Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+ Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1^h: rotbr. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: Spur Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl. +Gelat.: starke *Fllg.* 4^h: rotbr. visc. Fl. i.W. teilw. lösl +Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH hochkoll. lösl.+Essigs.+Gelat.: vollst. *Fllg.*

Tabelle XLVII

Benzaldehyd (1)

CH_3OH	1^h: hellbr. *Fl. u. Bakelit*, i.W. *lösl.+Gelat.*: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. *lösl.*+Gelat.: vollst. Fllg. 3^h: wie vorher; 9^h: wie vorher; Sulf. Prod. i. NaOH koll. lösl., Essigs. fällt teil. aus+Gelat.: vollst. Fllg.

Aceton	1ʰ: schwarzbr. Fl. u. Spur Bakelit, i.W. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3ʰ: wie vorher, 9ʰ: wie vorher

TABELLE XLVIII

Salicylaldehyd (1)

CH_3OH	1ʰ: rote Fl. i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3ʰ: wie vorher, 8ʰ: rotviol. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: mässige Fllg. Sulf. Prod. i.W. braun lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1ʰ: rotbr. Fl. u. Bakelit, i.W. koll. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3ʰ: wie vorher, 8ʰ: schwarzviol. Fl. u. etwas Bakelit, i.W. kaum lösl.+Gelat.: Spur Fllg., i. NaOH teilw. lösl.+Essigs. koll. Lsg.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. rotbr. koll. lösl.+Gellat.: vollst. Fllg.

TABELLE XLIX

Protokatechualdehyd (1)

CH_3OH	1ʰ: br. Fl. u. Bakelit i.W. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 3ʰ: schwarzbr. Fl. i.W. mit Spur Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 6ʰ: rotviol. Fl. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH koll. lösl., Essigs. fällt Spur+Gelat.: vollst. Fllg.
Aceton	1ʰ: schwarzbr. etwas visc. Fl. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst Fllg. 4ʰ: schwarzbr. visc. Fl i.W. wenig lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg.

TABELLE L

Glycerin (1)

CH_3OH	2^h: br. klare Fl. u. Spur Bakelit i.W. koll. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. klar lösl.+Gelat.: starke Fllg. 5^h: wie vorher; +Gelat.: starke Fllg. 9^h: wie vorher
Aceton	2^h: rotbr. Fl.+Spur Bakelit, i.W. koll. lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. koll. lösl.+Gelat.: starke Fllg. 5^h: wie vorher; +Gelat.: starke Fllg. 9^h: wie vorher; Sulf. Prod. i. NaOH koll. lösl. Essigs. fällt Spur+Gelat.: starke Fllg.

TABELLE LI

Zimtaldehyd (1)

CH_3OH	1^h: rotbr. Fl. i.W. Spur lösl +Gelat.: O, i. NaOH Spur lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: O Sulf. Prod. i.W. wenig lösl.+Gelat.: leichte Fllg. 3^h: wie vorher; +Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. teilw. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. 7^h: wie vorher; Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: leichte Fllg.
Aceton	1^h: braune etwas visc. Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit Susp. lösl.+Gelat.: vollst. Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH koll. lösl.+Essigs. fällt Spur+Gelat.: vollst. Fllg. 3^h: wie vorher 6^h: rotbr. Fl. i.W. Spur lösl.+Gelat.: leichte Fllg. Sulf. Prod. i.W. mit stark. Susp. lösl.+Gelat.: starke Fllg. Sulf. Prod. i. NaOH teilw. lösl.+Essigs. ebenso+Gelat.: starke Fllg.

Zusammenfassung.

Aus den tabellarischen Aufstellungen kann ersehen werden, dass die zur Untersuchung gelangten Kondensationsmittel sich bei den einzelnen Oxybenzolen ähnlich verhalten, dass aber erstere eine verschiedene Kondensationswirkung aufweisen.

Glycerin vermag bei Phenolsulfosäure auch ohne überschüssige Schwefelsäure in mehrstündiger Behandlung zur Kondensation zu führen, bei den zweiwertigen Phelolen benötigt es aber ohne überschüssige Säure eine sehr lange Kondensationszeit und tritt eine solche wohl erst durch einen Schwefelsäure-Zusatz ein.

Saligenin kondensiert Phenolsulfosäure ohne überschüssige Schwefelsäure nur mässig, bei Brenzkatechinsulfosäure entstehen rasch Bakelite, ähnlich verhält sich Resorcinsulfosäure und es wurde daher für die zwei letzten Reihen dieser Untersuchung (Hydrochinon und Gallussäure) nicht mehr herangezogen.

Piperonal als Methylenäther des Protokatechualdehyds (Dioxybenzaldehyd) kondensiert sich auch nur in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure mit Phenolsulfosäure und es wurde daher bei den mehrwertigen Phenolen nicht mehr herangezogen.

Anisaldehyd (Methoxybenzaldehyd) neigt in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure auch zur Bakelitbildung, ohne aber sonst eine besondere Kondensationswirkung aufzuweisen; er wurde hier daher nur zur Kondensation der Phenolsulfosäure benutzt.

Vanillin (Methoxy-p-oxybenzaldehyd) zeigt bei Phenolsulfosäure mässig starke Kondensationswirkung und führt ziemlich rasch zu wasserunlöslichen Produkten, insbesondere in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure.

Methylal führt bei allen Phenolen bereits ohne Säurezugabe rasch zur vollen Kondensation; bei Gallussäure tritt noch rasch Bakelitbildung ein.

Paraldehyd verursacht bei Phenolsulfosäure ohne Säurezusatz nur mässige Kondensation, in Gegenwart von Säure bilden sich aber unlösliche Produkte. Bei Resorcinsulfosäure tritt dagegen rasch volle, bei Hydrochinonsulfosäure nur schwache Kondensation ein; Gallussäuresulfosäure verhält sich aber günstiger.

Zimtaldehyd gibt mit Phenolsulfosäure nur in äthylalkoholischer

Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure volle Kondensation, scheint somit ein wenig geeignetes Kondensationsmittel vorzustellen.

Chloral (Trichloräthanal) wurde nur bei Phenolsulfosäure versucht und ergab dort ohne Säurezusatz selbst bei längerer Behandlung keine merkliche Kondensation; erst ein Säurezusatz verursachte eine leichte Kondensation, eine volle konnte dagegen nur durch nachfolgendes Sulfurieren erzielt werden.

Formaldehyd erwiss sich bereits bei Phenolsulfosäure als bestes Kondensationsmittel und konnte dies auch bei allen anderen Phenolen festgestellt werden.

Furfurol zeigte bei allen Phenolen eine äusserst starke Kondensationswirkung, so dass selbst in starker Verdünnung meist noch unlösliche Kondensationsprodukte erhalten wurden.

Benzaldehyd entsprechend lange zur Wirkung gebracht, vermag in Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure bei Pyrokatechinsulfosäure Kondensationsprodukte zu bilden. Bei Resorcinsulfosäure führt er dagegen auch ohne Säure rasch zur vollen Kondensation, bei Gallussäure entstehen rasch Bakelite, bei Hydrochinon ist hierfür eine etwas längere Zeit erfoderlich.

Salicylaldehyd stellt bei Pyrokatechin kein brauchbares Kondensationsmittel vor, sulfuriert man aber, so tritt volle Kondensation ein. Bei Resorcinsulfosäure tritt ohne Säure rasch volle, bei Hydrochinon nur mässige Kondensation ein und vermag hier nur die acetonige Lösung für sich bezw. nach der Sulfurierung zur vollen Kondensation zu führen. Bei Gallussäure tritt diese volle Kondensation ebenfalls ziemlich rasch ohne Säure ein.

Protokatechualdehyd ergibt bei Pyrokatechin, Resorcin, Hydrochinon und Gallussäure ohne Säure rasch volle Kondensation, stellt also ein universell brauchbares Kondensationsmittel vor.

Bezüglich des Sulfurierens, das nach der eigentlichen Kondensation häufig zur Bildung gerbender Stoffe führt, sei bemerkt, dass es sich um eine echte Sulfurierung dort handelt, wo *unlösliche* Kondensationsprodukte vorliegen, die ihre gerbende Wirkung erst durch Ueberführen in die lösliche Sulfoform zur Geltung bringen können. In vielen Fällen kann aber die Behandlung von *löslichen* Produkten mit Schwefelsäure zu deren Kondensation führen, so dass also die Sulfurierung kondensierende Wirkung zur Folge hat; ob letztere auch eine nebenbei verlaufende Sulfurierung vorstellt, lässt sich natürlich nicht ohneweiters entscheiden.

Weitere Schlussfolgerungen über den speziellen Verlauf der Kondensation mit den verschiedenen erprobten Kondensationsmitteln sollen erst nach Beendigung der gesamten Untersuchung stattfinden; letztere werden in den folgenden Ergänzungen noch auf eine Reihe aromatischer Stoffe ausgedehnt werden.